Desaminierungsreaktionen mit Bicyclo (n.1.0.) alkyl-Derivaten

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Friedrich Scheidt
aus Kassel

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/Lahn · Friedrichstr. 3

Desaminierungsreaktionen mit Bicyclo (n.1.0.) alkyl-Derivaten

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Friedrich Scheidt
aus Kassel

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 9. 12. 1969

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 12. 1969

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meiner lieben Frau gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0052

I N H A L T

A Theoretischer Teil

		Seite
I	Einleitung	1
II	Aufgabenstellung	5
III	Alkalische Spaltung von Nitrosoharnstoffen	6
IV	Spaltung von exo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff	8
V	Spaltung von endo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff	12
VI	Zersetzung der exo- sowie endo-Bicyclo(5.1.o.) octan-8-nitrosoharnstoffe	
a)	in deuteriertem Methanol	12
b)	in Dioxan/D_2O	14
c)	in DMÄ/D_2O	15
VII	Diskussion der Ergebnisse der Zersetzungen von Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo- und endo-nitrosoharnstoff in deuterierten Lösungsmitteln	19
VIII	Zersetzungen des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-amins	25
IX	Spaltung von Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo- und endo-nitrosoharnstoff	26
X	Zersetzungen der exo- sowie endo-Bicyclo(3.1.o.) hexan-6-nitrosoharnstoffe	
a)	in deuteriertem Methanol	27
b)	in DMÄ/D_2O	27
XI	Diskussion der Ergebnisse der Zersetzungen von Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo- und endo-nitrosoharnstoffe in deuterierten Lösungsmitteln	30
XII	Zersetzungen des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoffs und endo-nitrosourethans	34
XIII	Tricyclo(3.1.o.$o^{2,6}$)hexan-3-methyläther	38
XIV	Diskussion der Ergebnisse der Zersetzungen von Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff und endo-nitrosourethan	39
XV	Zusammenfassung	41

B Experimenteller Teil Seite

I Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff ----------44

II Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoff ----------48

III Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-amin ----------54

IV Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoff ----------58

V Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoff ----------60

VI Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff ----------64

VII Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-nitrosomethylurethan ----------67

Alkalische Zersetzung von Nitrosoharnstoffen

VIII Zersetzungen von Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo- und endo-nitrosoharnstoffen ----------69

IX Zersetzungen von Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo- und endo-nitrosoharnstoffen ----------78

X Zersetzungen von Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff und endo-nitrosomethylurethan ----------82

XI Identifizierung der Reaktionsprodukte ----------88

XII Vergleichssubstanzen ----------91

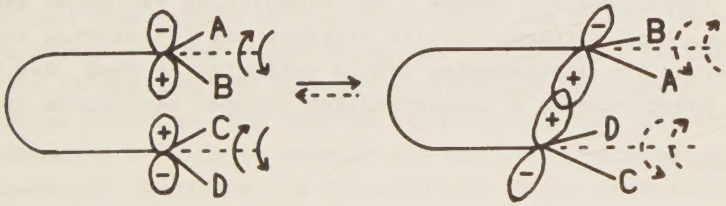
XIII Anhang ----------93

C Literaturverzeichnis ----------106

I Einleitung

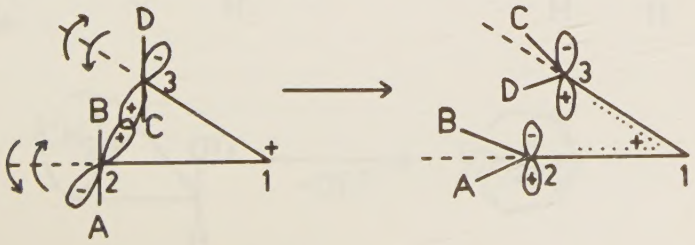
Werden bei chemischen Reaktionen Ringe geöffnet oder geschlossen, so sind damit bestimmte sterische Umordnungen an den beteiligten C-Atomen verbunden. [1] Wie Woodward-Hoffmann, [1] Longuett-Higgins [2] und Fukui [3] zeigen konnten, ist für den Reaktionsverlauf die Symmetrie des obersten besetzten Zustandes des betreffenden konjugierten Systems ausschlaggebend. Soll eine σ-Bindung zwischen den endständigen C-Atomen gebildet bzw. geöffnet werden, so muß die Anordnung der entsprechenden Orbitale durch Verdrehen geändert werden und zwar so, daß sich gleiche Vorzeichen gegenüberstehen:

Schema 1



Für Reaktionen im Grundzustand gilt nach Woodward-Hoffmann, daß sich Cyclopropyl-Kationen unter Disrotationen in Allyl-Kationen umlagern.

Schema 2

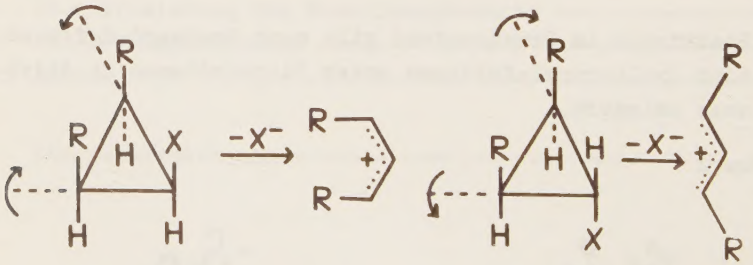


Dagegen erfolgt die Drehung der Orbitale bei der Ringöffnung von Cyclopropyl-Anionen zu Allyl-Anionen gleichsinnig unter Conrotation.
Die beiden möglichen Drehrichtungen sind dabei elektronisch gleichberechtigt. Welche Drehrichtung bevorzugt wird, hängt von sterischen Faktoren ab.

Man unterscheidet dabei zwischen zwei Reaktionstypen:
1.) Durch heterolytische Abspaltung eines Substituenten entsteht ein Cyclopropyl-Kation. Dieses erleidet Ringöffnung unter Disrotation, wobei die Bindung zwischen den Atomen C_2 und C_3 gelöst wird und die H-Atome in die Ebene des Allyl-Kations gedreht werden. Es liegt ein Zweischrittmechanismus vor. Welche der beiden Disrotationsmöglichkeiten bevorzugt wird, hängt von sterischen Faktoren ab.

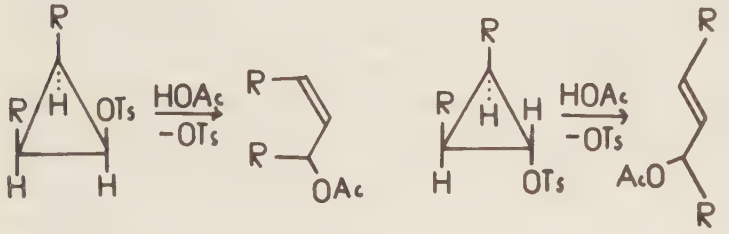
2.) Abspaltung der Gruppe X und Ringöffnung verlaufen synchron. Nach Hoffmann ist die Richtung der Disrotation von der Stellung der austretenden Gruppe abhängig. Er fand, daß die zum Substituenden X transständigen Gruppen nach außen drehen.

Schema 3



1966 konnten Schleyer und Schöllkopf die Theorie von Hoffmann-Woodward voll bestätigen, als sie die Acetolyse von cis- und trans-ständigen Tosylaten untersuchten. [4]

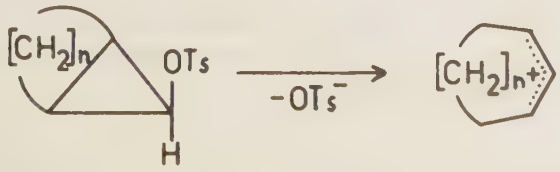
Schema 4



Steht die Tosylgruppe in cis-Stellung zu den Substituenten R, so werden bei der Ringöffnung cis-Verbindungen gebildet, während im umgekehrten Fall die energetisch günstigeren trans-Derivate entstehen. Die Autoren beobachteten nun, daß trans-Verbindungen wesentlich rascher als die entsprechenden cis-Verbindungen reagieren, da die ersteren zu den energieärmeren Isomeren führen.

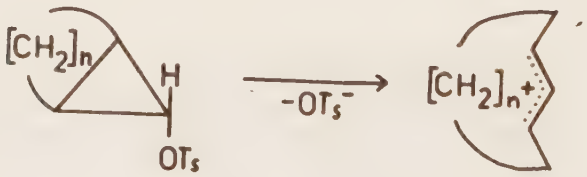
In einer neueren Arbeit über die Acetolyse von endo- und exo-Bicyclo (n.1.o.) alkyl-Tosylaten bewiesen die Autoren Schöllkopf, Fellenberger, Patsch, Schleyer, Su und von Dine erneut die Gültigkeit der Regel von Woodward-Hoffmann und zeigten, daß die Reaktionen über einen Synchronmechanismus abliefen. [5] Dabei reagierten endo-Verbindungen nach folgendem Schema:

Schema 5



Der im Schema 5 angegebene Verlauf ist für Reaktionen mit kleiner Ringgliederzahl n gefunden worden, und zwar läuft für n= 3 die Reaktion wesentlich schneller ab, als für das unsubstituierte Cyclopropyl-Tosylat, da das entstandene Allyl-Kation relativ energiearm ist und keine Ringspannung aufweist.
Bei größer werdenem n überwiegt die Ringspannung gegenüber dem Energiegewinn durch das mesomeriestabilisierte Allyl-Kation, und die cis-Ringöffnung wird erschwert.
Die entsprechenden exo-Derivate öffnen den Dreiring zur trans-Verbindung:

Schema 6



Dieser Ablauf führte erwartungsgemäß zu den umgekehrten Ergebnissen, daß nämlich hier Ringöffnungen mit kleinem n unmöglich waren und die Ausbeute an monocyclischen Produkten erst mit größer werdenem n anstiegen.
Allerdings wurden von Schöllkopf und Schleyer bei der Solvolyse in Essigsäure nur cis-Acetate aufgefunden.
Dieses Verhalten erklären sie damit, daß sich primär die trans-Verbindungen bilden, die sich säurekatalysiert zu den thermodynamisch stabileren cis-Formen isomerisieren.
Wie Whitham, Wright, [6] Laroche und Mitarbeiter [7] zeigen konnten, solvolysieren Halogenverbindungen auch nach dem Synchronmechanismus, und die erhaltenen Produkte bestätigen die Regel von Woodward-Hoffmann.

II Aufgabenstellung:

In der vorliegenden Arbeit wurden Bicyclo (n.1.o.) alkylnitrosoharnstoffe dargestellt und diese im alkalischen Medium über die intermediär gebildeten Diazoniumionen desaminiert. Es sollte dabei versucht werden, folgende Fragen zu klären:

1.) Unter welchen Bedingungen wird der am Dreiring gebundene Stickstoff eliminiert und der Dreiring geöffnet? Entstehen dabei freie Carboniumionen?

2.) Erfolgt die Abspaltung des Stickstoffes und die Öffnung des Dreirings in einem Zweischrittmechanismus oder synchron?

3.) Inwieweit beeinflußt eine Doppelbindung im größeren Ring den Reaktionsverlauf?

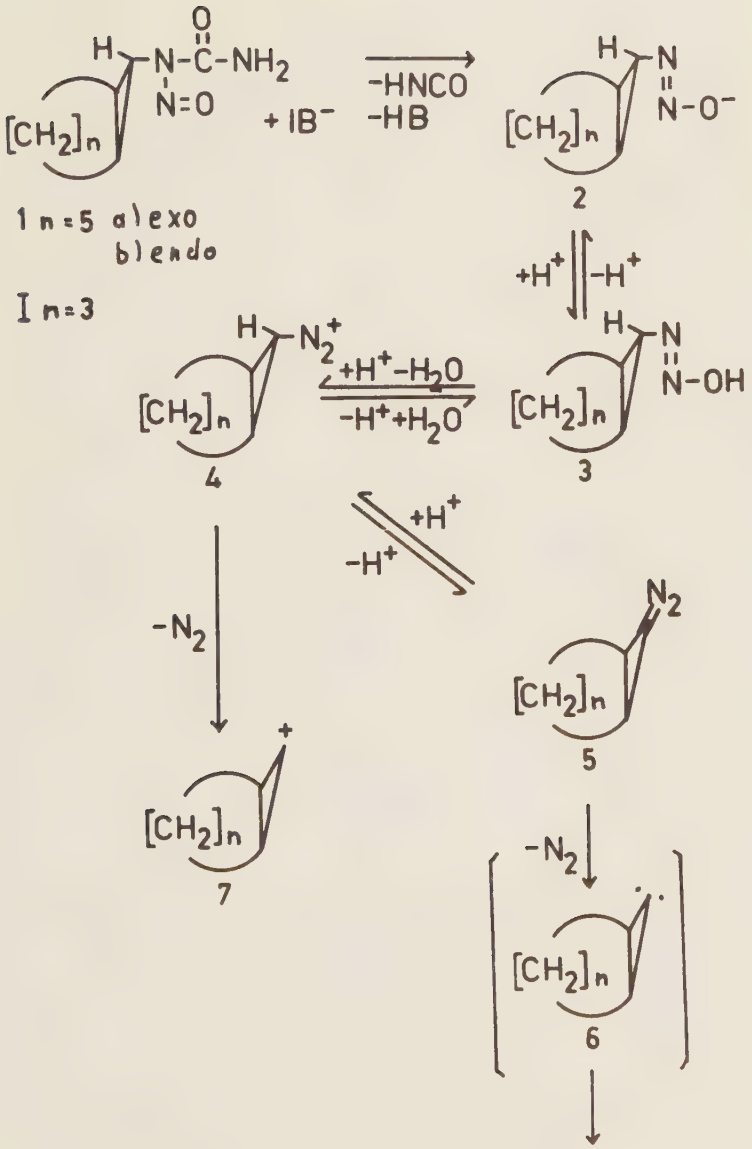
Die Versuche wurden durchgeführt mit:
Bicyclo (5.1.o.) octan-8-exo- und -endo-nitrosoharnstoff
Bicyclo (3.1.o.) hexan-6-exo- und -endo-nitrosoharnstoff
Bicyclo (3.1.o.) hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff und
-6-endo-nitrosourethan.

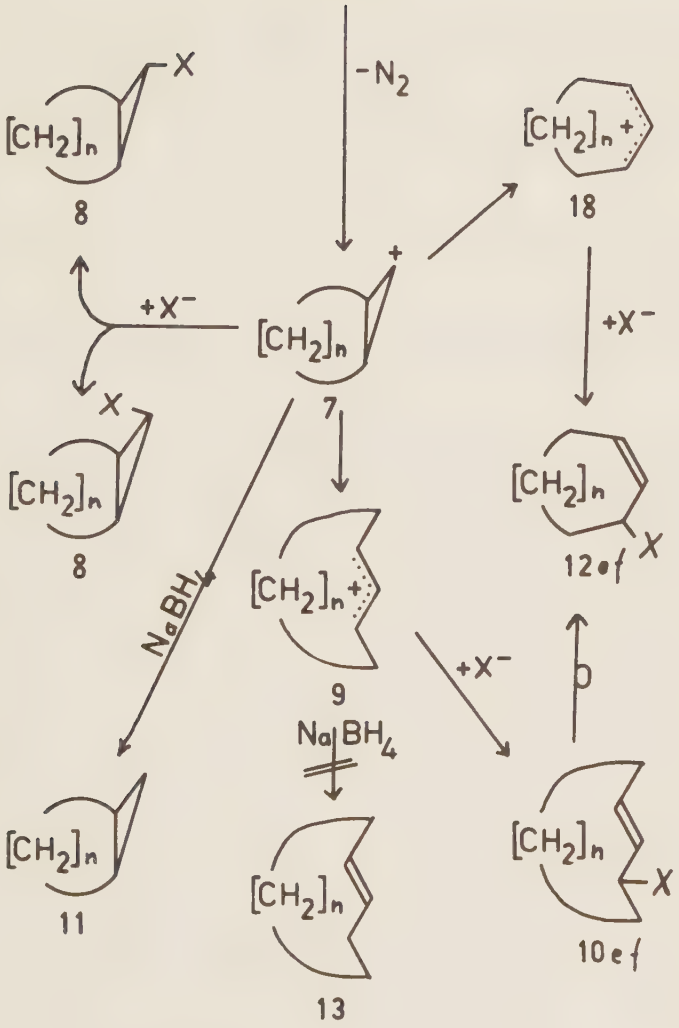
III Alkalische Spaltung von Nitrosoharnstoffen

Im allgemeinen führen die Spaltungen von Nitrosoharnstoffen im schwach alkalischen Medium unter Stickstoffverlust zu Carboniumionen. Das intermediär entstehende Diazoniumion und die Diazoverbindung bilden ein Säure-Base-Paar, bei dem sich mit steigenden pH das Gleichgewicht zu Gunsten der Diazoverbindung verschiebt.
Die bei der Zersetzung von Nitrosoharnstoffen entstehenden Carboniumionen sind so kurzlebig, daß sie nur auf indirektem Wege durch Abfangreaktionen oder anhand der entstehenden Produkte nachgewiesen werden können.
Bei der Bildung der Carboniumionen wird die kovalente Bindigkeit des Kohlenstoffes von 4 auf 3 zum trigonal-planaren sp^2-Hybrid herabgesetzt. Da dies nur durch Energieaufwand möglich ist, muß bei einer ablaufenden Reaktion auf der anderen Seite Energie frei werden. Der Energiegewinn stammt einmal aus der Abspaltung der energiearmen Stickstoffmolekel, zum anderen tritt unter Energiegewinn eine Ladungsdelokalisation beim Allyl-Kation auf. [8]

Mechanismus der alkalischen Spaltung von Nitrosoharnstoffen: [9 - 19]

Zunächst spaltet die Base ein Proton aus der NH_2-Gruppe ab, wobei ein Diazotat-Anion (2) und Cyansäure entstehen. [9]
Das Diazotat-Anion (2) konnte in bestimmten Fällen als Salz isoliert werden. [10]
Über ein Säure-Base-Gleichgewicht entsteht aus dem Diazotat (3) unter Protonierung und Wasserabspaltung das unbeständige Diazoniumion (4). [11] Dieses kann nach zwei Richtungen weiter reagieren. Einmal zerfällt es unter Stickstoffabgabe in ein Carboniumion (7), oder es entsteht über ein Säure-Base-Gleichgewicht die Diazoverbindung (5) aus der durch Stickstoffabspaltung ein Carben (6) entsteht.
Dieses reagiert genau wie das Carboniumion (7) weiter zu stabilen Endprodukten.


1 n=5 a) exo
b) endo
I n=3
-HNCO
-HB
+IB⁻
+H⁺
-H⁺
+H⁺-H₂O
-H⁺+H₂O
-N₂
2
3
4
5
6
7


-N2
X
[CH2]n
8
+X−
[CH2]n+
18
+X−
[CH2]n
7
X
[CH2]n
8
NaBH4
[CH2]n+
9
+X−
[CH2]n
12 e f
X
NaBH4
[CH2]n
11
[CH2]n
13
[CH2]n
X
10 e f

X = e) OCH_3 f) OH

Der Mechanismus der Spaltung von Nitrosourethanen verläuft analog. Bei der Zersetzung des Methyl-urethans mit Methylat wird im ersten Schritt anstatt Cyansäure Kohlensäuredimethylester abgespalten, und es entsteht das gleiche Diazotat (2) wie bei der Spaltung der Nitrosoharnstoffe.

IV Spaltung von exo-Bicyclo (5.1.o.) octan-8-nitrosoharnstoff (1a)

a) Zersetzung des exo-Bicyclo (5.1.o.) octan-8-nitrosoharnstoffs (1a) mit schwachen Basen in Methanol:

Die erste Zersetzung des exo-Bicyclo (5.1.o.) octan-8-nitrosoharnstoffs (1a) wurde in Na_2CO_3/Methanol vorgenommen. Dabei steht das Natriumcarbonat mit dem Methanol in einem Säure-Base-Gleichgewicht, und als eigentliche Base wirkt das aus dem Methanol in Freiheit gesetzte Methylat, welches aber wegen der schwachen Basizität des CO_3^{2-} nur in geringer Konzentration vorliegt.
Die Reaktion war nach 15 Minuten beendet und die anfangs gelbe Lösung farblos geworden. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Pentan extrahiert. Die Pentan-Lösung wurde eingeengt und auf verschiedenen Säulen gaschromatographisch untersucht. Dabei zeigte es sich, daß nur ein Produkt entstanden war.
Die wiederholte Zersetzung mit Benzylmethyläther als innerer Standard bewies, daß die Reaktion nahezu quantitativ verlaufen war (96,5 %Ausb). Reaktionsprodukte, die über die Diazozwischenstufe (5) gebildet werden können, wurden nicht gefunden.
Eine weitere Umsetzung in $NaHCO_3$ erbrachte die gleichen Ergebnisse.

b) Zersetzung des exo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs (1a) mit starker Base:

Bei der Zersetzung des Norcaran-7-exo-nitrosoharnstoffs mit schwachen Basen hatte Weisheit in der Hauptsache umgelagerte Produkte, nämlich 1-Cyclohepten-3-methyläther erhalten. [20] Dagegen konnte er mit starker Base das intermediär gebildete bicyclische Carboniumion abfangen und bekam exo-Norcaran-7-methyläther. Dies entspricht dem angegebenen Reaktionsschema (siehe Seite 7). Die höhere Konzentration an Methylat bewirkt, daß das Carboniumion abgefangen werden kann, bevor es isomerisiert.
Analog dazu sollten Zersetzungen von (1a) in stark basischem Medium auch bicyclisches Produkt liefern. Die Zersetzung wurde in 0,5 molarer $NaOCH_3$-Lösung vorgenommen, aber es entstand wiederum hauptsächlich nur das eine Produkt, welches später als 3-Methoxy-trans-cycloocten (10e) erkannt wurde. Bei höherer Methylatkonzentration geht die Ausbeute des Hauptproduktes von 65 % der Theorie bis auf 36 % der Theorie bei 1,5 molarer $NaOCH_3$-Lösung zurück. Neben dem Hauptprodukt wurde eine Substanz in nur ca. 3 %iger Ausbeute erhalten, welche aber nicht als der bicyclische Äther identifiziert werden konnte. Dies scheiterte an der Synthese des Bicyclus aus 1,1-Dichlordimethyläther und Cyclohepten in Gegenwart von Methyllithium. [20] Diese Reaktion geht mit guten Ausbeuten bei der entsprechenden Umsetzung mit Cyclopenten. (50 % d. Th.) [21] und schon wesentlich schlechter mit Cyclohexen (15 % d. Th.) [20]
Die geringe Ausbeute von 3 % erlaubte keine Abtrennung am präparativen Gaschromatographen, aber auch so stand fest, daß das bicyclische Carboniumion im stark Alkalischen praktisch nicht mehr abgefangen werden konnte und die Isomerisierung schneller verläuft als die Substitution.
Zur Identifizierung des Hauptproduktes wurden für eine präparative Abtrennung am Gaschromatographen 20m Mol exo-Bicyclo (5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff (1a) zersetzt.

Das IR-Spektrum der isolierten Substanz zeigte deutlich eine Doppelbindungsbande bei 6,1μ und eine Ätherbande bei 9,15μ das NMR-Spektrum die Methoxygruppe bei 3,2 ppm und zwei olefinische Protonen bei 5,4-5,7 ppm (siehe Anhang), so daß auf einen ungesättigten Achtring-Allyl-Äther geschlossen wurde.
Zum Vergleich wurde der isomere Äther, cis-3-Methoxy-cyclooctен, (12e) aus Cycloocten-3-bromid und Kaliummethylat synthetisiert. Dieser Äther stimmte mit dem Zersetzungsprodukt nicht überein, wie der Unterschied der Retentionszeiten im Gaschromatogramm bewies. Die NMR-Signale beider Spektren unterschieden sich nur in ihrer Feinstruktur. (siehe Anhang) Deshalb wurde vermutet, daß es sich bei dem Zersetzungsprodukt um die entsprechende trans-Form handeln müsse. Die erste Bestätigung erbrachte die Hydrierung zum gesättigten Cyclooctyl-methyläther, und einen weiteren Beweis lieferte die später gemachte Beobachtung, daß sich (10e) allmählich in den cis-Allyl-Äther (12e) umlagerte.
Somit stand fest, daß es sich bei der gesuchten Verbindung um die trans-Form handeln mußte. Bei Cyclooctenyl-Verbindungen ist aber die cis-Form die thermodynamisch stabilere. So läßt sich ein Modell des cis-Cyclooctens mühelos aufbauen und ist sehr beweglich. Man kann es leicht von der Sesselform in die Wannenform umklappen, während sich das trans-Cycloocten nur schwer unter Dehnung der Bindungen konstruieren läßt und sehr starr ist.
Im Einklang damit steht auch der Befund, daß der trans-Äther (10e), neben der Umlagerung in die cis-Verbindung (12e), allmählich polymerisiert, da der Ring unter Spannung steht und die Doppelbindung hier reaktiver ist als in dem cis-Isomeren (12e).

c) Zersetzung des exo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs (1a) mit schwachen Basen im Wasser:

Witham und Wright solvolysierten 1967 exo-8-Brom-bicyclo (5.1.o.)octan, wobei sie trans-Cycloocten-1-3-ol erhielten. [6]

Da die Autoren nur die trans-Form erhielten, wurde eine Zersetzung des exo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs (1a) in Wasser vorgenommen.
Dazu wurden 2m Mol Nitrosoharnstoff (1a) in Wasser und Dioxan mit 1 g Natriumcarbonat zersetzt. Anschließend wurde der entstandene Alkohol (10f) aus der wässrigen Lösung zusammen mit dem Dioxan durch Natriumcarbonat ausgesalzen.
Das IR-Spektrum stimmte mit dem Spektrum, welches von den Autoren für den trans-Alkohol angegeben worden war, genau überein.
Außerdem lagerte sich die Verbindung (10f) in Gegenwart von Silbernitrat beim Erhitzen in den isomeren cis-Alkohol (12f) um, wie Witham und Wright es von ihrer Substanz beschrieben hatten. Dies konnte durch Vergleich der Retentionszeiten mit bekanntem cis-Alkohol (12f) im Gaschromatographen bewiesen werden. Der Parallelversuch lieferte einen weiteren Beweis dafür, daß nur trans-Produkte bei der Zersetzung des exo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs (1a) gebildet werden. (Auf die Frage, warum die trans-Produkte und nicht die thermodynamisch stabileren cis-Produkte gebildet werden, wird später eingegangen.)

d) Zersetzung des exo-Bicyclo (5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs (1a) in Gegenwart von Natriumborhydrid:

Eine weitere Zersetzung in Gegenwart von Natriumborhydrid erbrachte überraschender Weise Bicyclo(5.1.o.)octan (11), welches gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte.
Da die Isomerisierung des Carboniumions (7) bei dem Achtring-System so rasch abläuft, daß kein bicyclisches Derivat entstehen konnte, war mit dem Auffinden von Cycloocten (13) gerechnet worden.

V Spaltung von endo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff (1b)

Analog zu IVawurde der endo-Nitrosoharnstoff (1b) erstens in Natriumcarbonat/Methanol zersetzt, wobei die Reaktion nach 20 Min. beendet war. Zweitens wurde eine Zersetzung in ganz schwach alkalischem Medium mit Natriumformiat vorgenommen. Da die Konzentration an Methylat hier noch geringer ist, als bei der Zersetzung mit Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, dauerte die Reaktion auch wesentlich länger. Die Zersetzung mit 10m Mol Formiat und 1 m Mol Bicyclo (5.1.o.) octan-8-endo-nitrosoharnstoff war nach ca. 24 Stunden beendet.

Die Reaktion lieferte nach dem Aufarbeiten wiederum nur 3-Methoxy-trans-cycloocten (10e). Bezogen auf den Standard betrug in diesem Fall die Absolutausbeute an trans-Äther 91 % der Theorie.

Die Zersetzung des exo- sowie endo-Nitrosoharnstoffs mit verschieden starker Base in Methanol haben gezeigt, daß aus beiden Ausgangsverbindungen dasselbe Endprodukt entsteht. Beide Verbindungen müssen demnach eine gemeinsame Zwischenstufe durchlaufen.

Nach dem Schema (7) können aus den Diazoniumionen (4a,b) auf zwei Wegen gemeinsame Zwischenstufen gebildet werden, nämlich einmal unter Abspaltung eines Protons die Diazoverbindung (5) zum andern unter Verlust von Stickstoff das Carboniumion (7). Sollte das freie Carboniumion (7) direkt aus dem Diazoniumion (4a,b) entstehen, so war zu erwarten, daß Zersetzungen in deuterierten Lösungsmitteln sowohl bei der exo- wie endo-Verbindung ohne Einbau von Deuterium verlaufen würden.

VIa Zersetzung der exo-sowie endo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffe (1a,b) in deuteriertem Methanol:

Es wurden bei beiden Versuchen jeweils 5 m Mol Nitrosoharnstoff (1a,b) und 1om Mol Natriumformiat eingesetzt.

Die entstandenen Produkte wurden wie üblich extrahiert, das

Pentan aus der Lösung abgezogen und anschließend im Vakuum destilliert.
Die Analyse der gefundenen Produkte ergab folgendes: Das IR-Spektrum des aus der exo-Verbindung (1a) gebildeten Athers zeigt eine weniger intensive C-D Schwingung bei 4,5 μ als die des Äthers (10e) aus der endo-Verbindung (1b). Aus dem NMR-Spektrum des endo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs (1b) war zu ersehen, daß ein olefinisches Proton vollständig durch Deuterium ersetzt war.
Das Massenspektrum ergab, daß:

a) bei dem Zersetzungsprodukt aus dem e x o - Bicyclo (5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff (1a) 45,3 % Deuterium

und

b) bei dem Zersetzungsprodukt aus dem e n d o - Bicyclo (5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff (1b) 93 % Deuterium

eingebaut worden waren. Die Bestimmung des Deuteriumgehalts erfolgte nach der Methode von Biemann durch Vergleich der Massenspektren der Zersetzungsprodukte mit dem Massenspektrum des undeuterierten Äthers. [22]

Mit diesem Ergebnis in deuteriertem Methanol war eindeutig bewiesen, daß die Reaktion nicht direkt von Diazoniumion (4a,b) über das freie Carboniumion (7) führen kann. Dagegen spricht nicht nur die Höhe des Deuteriumgehalts in beiden Fällen, sondern auch der fast quantitative H -Austausch im Zersetzungsprodukt des endo-Nitrosoharnstoffs (1b). Dieser beweist, daß die sterische Anordnung des Stickstoffs am Dreiring für den Reaktionsverlauf mitverantwortlich ist.

VIb Interessant war die Frage, inwieweit Basenstärke und Lösungsmitteleigenschaften den Grad der Deuterierung sowie die Unterschiede zwischen exo- und endo-Reihe beeinflussen würden. Aus diesem Grund wurden weitere Zersetzungen von exo- sowie endo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff (1a,b) in deuteriertem Wasser und Dioxan durchgeführt.
Aus den Versuchen mit 1a,b in Wasser und Dioxan ging hervor, daß eine Zersetzung mit Na_2CO_3 20 Min. dauerte, während diese Umsetzung mit Natriumformiat nach 48 Stunden beendet und die Ausbeute an Alkohol auf 24 % abgesunken war.
-- Leider war es nicht möglich, in Natriumformiat zu zersetzen, da der endo-Nitrosoharnstoff (1b) unter diesen schwach alkalischen Bedingungen nicht mehr angegriffen wird. Nach 3 Tagen war so wenig Stickstoff entwickelt worden, daß der Versuch abgebrochen werden mußte und unumgesetzter Nitrosoharnstoff zurückerhalten wurde. In allen Fällen dauerte die Umsetzung mit der endo-Verbindung (1b) länger als mit 1a. So war die Reaktion mit 1a in Methanol mit Natriumformiat nach 2 Tagen, mit 1b aber erst nach 3 Tagen beendet.--

Für eine Reaktion in D_2O wurden 4,5m Mol Bicyclo(5.1.o.) octan-8-exo- sowie endo-nitrosoharnstoff (1a,b) zusammen mit 30 ml Dioxan, 5 ml D_2O und 9m Mol $KDCO_3$ zersetzt.

Die Umsetzung von 1a und 1b mit $KDCO_3$ war im ersten Fall nach 7, im zweiten Fall nach 24 Stunden beendet.
Anschließend wurde die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt, um den gebildeten Alkohol mit der Dioxanphase abzutrennen. Das Dioxan wurde in der Kälte am Rotavapour entfernt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Dabei war bereits ein Teil des empfindlichen Alkohols poymerisiert und blieb ungelöst zurück.
Für die Bestimmung des Deuteriumgehaltes am mittleren C-Atom des ursprünglichen Dreirings mußte die Ätherphase mehrmals mit wenig Wasser geschüttelt werden, um das Deuterium an der alkoholischen Gruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Im anderen

Fall können Spuren von Wasser, die sich an der Innenwand der Gaskammer des Massenspektrographen befinden, einen Teil des Deuteriums austauschen, und man erhält falsche Angaben über den Deuterierungsgrad.
Die Ätherphase wurde anschließend getrocknet und weitgehend eingeengt.
In diesem Fall wurden aus den Massenspektren folgende Werte errechnet:

a) Der Alkohol aus dem e x o -Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff (1a) war zu 73 %

und

b) der Alkohol aus dem e n d o -Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff (1b) zu 97 %

deuteriert.

VIc Das letzte Ergebnis beweist, daß die Reaktion von der Basenstärke und vom Lösungsmittel abhängt. Je stärker basisch gearbeitet wird, desto geringer ist der Unterschied in der Deuterierung und desto mehr Wasserstoff wird gegen Deuterium ausgetauscht.
Allerdings scheint nicht nur die Basizität ausschlaggebend zu sein. Ein weiterer Versuch in Dimethoxyäthan statt Dioxan brachte in der Höhe der Deuterierung das gleiche Ergebnis mit $KDCO_3$ wie mit Natriumformiat.
Während die Reaktion in Dioxan mit $KDCO_3$ in 7 bzw. 24 Stunden beendet war, verlief die entsprechende Zersetzung in Dimethoxyäthan etwa 25 mal schneller. Sie war im ersten Versuch mit 1a in 15 Min., im zweiten in 1 Stunde beendet.
Mit Natriumformiat dauerte die Zersetzung des endo-Nitrosoharnstoffs (1b) doppelt so lang, wie die von 1a, nämlich 4 Tage. Die Aufarbeitung war die gleiche wie oben.

Die Massenspektren ergaben

a) für die Zersetzung des e x o -Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs in beiden Fällen einen Deuteriumgehalt von 35 %

und

b) für die Zersetzung des e n d o -Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs im ersten Fall einen Deuteriumgehalt von 95 % und im zweiten Fall einen von 90 %.

1. Tabelle zu IV + V

Zusammenfassende Übersicht über die Zersetzungen des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo- und endo-nitrosoharnstoffs (1a mit Standard

Nitrosoh.(1a,b) (Ansatz)	Base	Lösungsmittel	Produkt	Reaktionsdauer	Ausbeute
exo 2m (Mol)	Na_2CO_3	CH_3OH	3-Methoxy-trans-ocyclo-octan	15 Min.	96,5
"	$NaHCO_3$	"	"	3-4 h	97
"	$NaOCH_3$ 0,5 m	"	"	5 Min.	65
"	1,5 m	"	" + 3 % ?	30 Sek.	36
" (1,5m Mol)	Na_2CO_3	Dioxan/ H_2O	trans-Cyclo-octen1-3-01	20 Min.	36
" (2m Mol)	NaCOOH	"	"	2 Tage	24
endo (2m Mol)	Na_2CO_3	CH_3OH	3-Methoxy-trans-cyclo-octen	20 Min.	91

2. Tabelle zu VI

Zusammenfassende Übersicht über die Versuche mit Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo und endo-nitrosoharnstoff (1a,b) in deuteriumhaltigen Lösungsmitteln

Nr.	Nitrosoh. (1a,b)	Reaktionslösung	Base	Mengenverhältnis Nitrosoh. : Base	Reaktionsdauer	Produkt	D-Gehalt %
1a	exo	CH_3OD	NaCOOH	1 : 2	2 Tage	3-Methoxy-trans-cycloocten	45
1b	endo	"	"	1 : 2	3 Tage		93
1a	exo	Dioxan/D_2O	$KDCO_3$	1 : 2	7 h	trans-Cycloocten-1-3-ol	73
1b	endo	"	"	1 : 2	1 Tag		97
1b	endo	"	NaCOOH	1 : 2	keine Reaktion		
1a	exo	DMÄ/D_2O	$KDCO_3$	1 : 1	15 Min.		35
1b	endo	"	"	1 : 1	1 h		95
1a	exo	"	NaCOOH	1 : 3	2 Tage		35
1b	endo	"	"	1 : 3	4 Tage		90

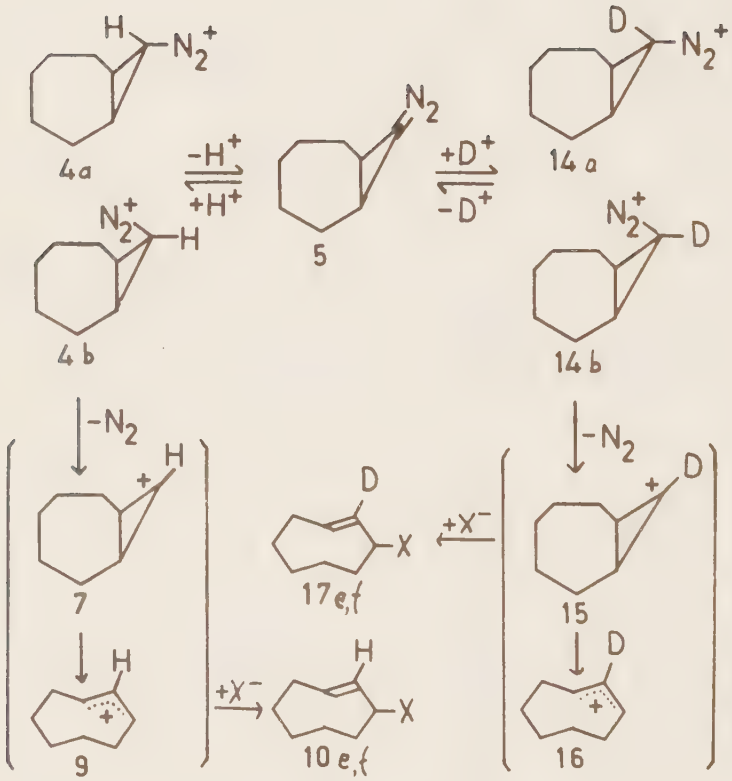
VII Diskussion der Ergebnisse der Zersetzungen von Bicyclo (5.1.o.)octan-8-exo- und endo-nitrosoharnstoff in deuterierten Lösungsmitteln

Bei allen Zersetzungen der Nitrosoharnstoffe 1a und 1b in schwach alkalischer Lösung traten ausschließlich umlagerte Produkte, 3-Methoxy-trans-cycloocten (10e) bzw. trans Cycloocten-1-3-ol (10f) auf. Die Bildung der trans-Produkte kann nun, wie in der Einleitung schon angedeutet wurde, auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

1) Die Reaktion folgt einem Zweischrittmechanismus:

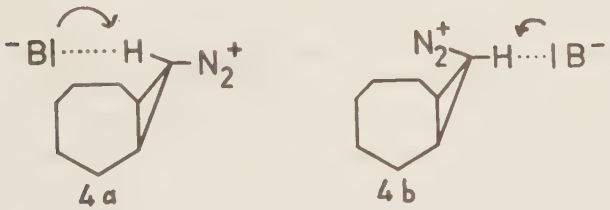
In diesem Fall wird nach dem Schema 8 aus dem Diazoniumion (4a,b) Stickstoff abgespalten, wobei intermediär das bicyclische Carboniumion (7) auftritt, aus dem anschließend unter disrotatorischer Ringöffnung das Allyl-Kation (9) entsteht. Daraus bildet sich der trans-Cyclooctenyl-Äther (10e)

Schema 8


H
N2+
4a
-H+
+H+
N2+
H
4b
N2
5
+D+
-D+
D
N2+
14a
N2+
D
14b
-N2
H
7
H
9
+X-
D
X
17e,f
H
X
10e,f
+X-
-N2
D
15
D
16
X = e) OCH3 f) OD

Diese Formulierung der Reaktion steht im Einklang mit der Forderung, daß eine gemeinsame Zwischenstufe bei der Zersetzung von 1a und 1b durchlaufen wird und daß mit Natriumborhydrid das bicyclische Carboniumion (7) abgefangen werden konnte. Die Ergebnisse der Deuterierungen ließen sich damit erklären, daß die Diazoniumionen (4a,b) eine begrenzte Lebensdauer besitzen und sich vor ihrem Zerfall ein Säure-Base Gleichgewicht einstellt.

Schema 9



Die gefundenen unterschiedlichen Werte an eingebauten Deuterium dürften dann auf sterische Gründe zurückzuführen sein.

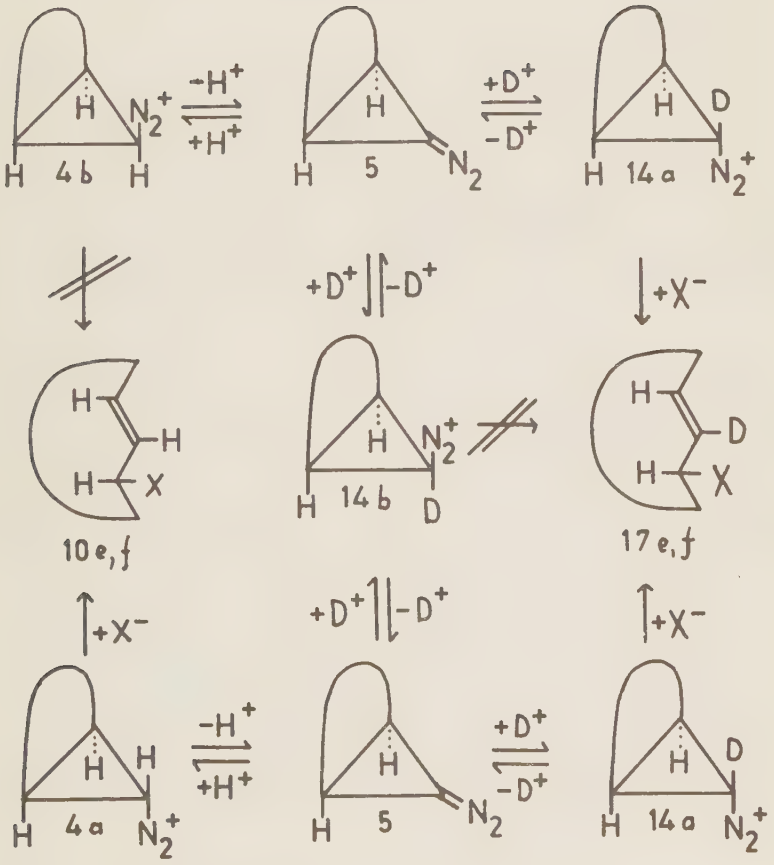
Die Base könnte dem endo-Diazoniumion (4b) das Proton besser entreißen als dem exo-Diazoniumion (4a), sodaß nur bei der Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoffs (1b) der Deuteriumeinbau vollständig ist.
Keine befriedigende Erklärung findet sich allerdings bei diesem Reaktionsmechanismus für das ausschließliche Entstehen von trans-Produkten. Beide Disrotationsmöglichkeiten (9 + 18) sollten gleich berechtigt sein und eher mehr thermodynamisch stabileres cis- als trans-Produkt gebildet werden.

2) Die Reaktion verläuft über einen Synchronmechanismus:

Nach den schon am Anfang erörterten Ergebnissen von Schleyer und Schöllkopf ist die Ringöffnung des Dreirings bei Synchronprozessen bei kleinen bicyclischen Ringen nur zur cis-Allyl-Verbindung hin möglich (18), dagegen bei größeren Ringen nur zur trans-Form. (9)
Dies deckt sich mit dem Ergebnis meiner Umsetzungen, in denen nämlich bei dem Achtring-System, d. h. große Ringgliederzahl, wie die Regel verlangt, nur trans-Allyl-Derivate entstehen, obwohl die cis-Achtring-Verbindung das energieärmere Isomere darstellt.
Folgt demnach die Reaktion einem Synchronmechanismus, so muß man annehmen, daß das endo-Diazoniumion (4b), also die cis-Form, nicht direkt zum Allyl-Kation (18) isomerisiert, da dies mit einer Öffnung zur cis-Allyl-Verbindung verbunden wäre. Daß die Zersetzung des endo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs nur trans-Produkte liefert, läßt sich dadurch erklären, daß das Diazoniumion (4a,b) mit der Diazoverbindung (5) im Gleichgewicht steht. Die Diazoverbindung (5) kann aber ein Proton bzw. ein Deuteron wiederum so anlagern, daß ein exo-Diazoniumion (14a) entsteht, und dieses kann nun ohne Schwierigkeit zum trans-Allyl-System (9) isomerisieren.

Schema 10

Schema 10



X = e) OCH_3 f) OD

Für die Deuterierung ergibt sich dann folgendes:
Das endo-Diazoniumion (4b) tauscht in einer reversiblen Reaktion Wasserstoff gegen Deuterium aus, wobei das im Gleichgewicht entstehende deuterierte exo-Diazoniumion (14a) irreversibel zum Allyl-System (18) isomerisiert.
Es erfolgt vollständige Deuterierung am mittleren C-Atom des ursprünglichen Dreirings.
Das aus der Zersetzung des exo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs (1a) primär gebildete exo-Diazoniumion (4a) kann nach der Regel von Woodward-Hoffmann direkt synchron ohne Einbau von Deuterium den Ring öffnen zum undeuterierten Endprodukt (10e,f), gleichzeitig kann es aber auch dieselbe Gleichgewichtsstufen wie die endo-Verbindung (4b) zum exoständigen deuterierten Diazoniumion (17e,f) durchlaufen. Die Befunde stimmen auch mit diesem Reaktionsweg überein, da bei der Zersetzung des exo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs (1a) nur halb so viel Deuterium im trans-Äther gefunden wurde, wie bei der Zersetzung des endo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs (1b).
Nach den Untersuchungen von Schleyer und Schöllkopf u. a. gilt der Synchronmechanismus sowohl für die Ablösung der Tosylatgruppe, als auch der Halogene. Sollte für die Ablösung der Stickstoffmolekel dasselbe gelten, so wäre hier außerdem der Beweis dafür erbracht, daß primär trans-Produkte gebildet werden.
Im Gegensatz zu meinen Versuchen waren die Autoren Schleyer und Schöllkopf gezwungen, ihre Tosylate im sauren Bereich zu solvolysieren. Sie fanden dabei nur die stabileren cis-Derivate und postulierten, daß ursprünglich trans-Produkte gebildet würden, diese aber im Sauren sofort isomerisierten. [5)]
Wie empfindlich die trans-Produkte gegenüber Säuren reagieren, zeigte ein weiterer Versuch mit dem Bicyclo(5.1.o.)octyl-System.

VIII Ausgehend von der Überlegung, daß bei einer Diazotierung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo- oder endo-amins das intermediär gebildete Diazoniumion (4a,b) im sauren Medium nicht in der Lage wäre, die Gleichgewichtsstufen über die Diazoverbindung (5) zu durchlaufen (siehe Schema 10) wurden mehrere Diazotierungen des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-amins mit Nitrit durchgeführt.
Im ersten Versuch wurden 2m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-amin und 2m Mol Benzylalkohol als Standard mit verdünnter Perchlorsäurelösung und Äther vorgelegt und Natriumnitrit zugetropft.
Der Äther wurde der Reaktionslösung zugegeben, um den gebildeten trans-Alkohol (10f) weitgehend der wässrigen Phase zu entziehen. Die Gesamtausbeute betrug 78 %, aber die Hauptmenge des trans-Alkohols (10f) hatte sich bereits in die cis-Form (12f) umgelagert.
Wurde umgekehrt Nitrit vorgelegt und verdünnte Perchlorsäurelösung solange zugetropft, wie die Gasentwicklung anhielt, so konnte zwar der Anteil des trans-Alkohols (10f) auf 50 % gesteigert werden, aber die Gesamtausbeute sank auf 15 %.
Daraufhin wurde in genau definierten Pufferlösungen möglichst schwach sauer diazotiert, aber es war bei keinem Versuch möglich, reines trans-Produkt zu erhalten. Ebenso lieferte eine Diazotierung des Aminhydrochlorids nach Corey und Dawson nur ein Gemisch von Cis- und trans-Alkohol (10f;12f).[23]
Zur Bestätigung wurde schließlich reines trans-Cycloocten-1-3-01 (10f) mehrere Stunden einer schwach sauren Perchlorsäurelösung ausgesetzt, wobei ein Teil des Alkohols polymerisierte und der Rest sich erwartungsgemäß vollkommen umgelagert hatte.

Da die Isomerisierung im Sauren offensichtlich in keinem Fall zu verhindern ist, wurde die Versuchsreihe mit dem Amin aus folgendem Grund abgeschlossen:
Ein intermediär gebildetes Diazoniumion (4b) aus dem e n d o Bicyclo(5.1.o.)octan-8-amin hätte nach der Regel von Woodward-Hoffmann den Dreiring nicht zur trans-Form öffnen können, da

der Stickstoffmolekel im sauren Bereich keine Möglichkeit gegeben ist durch Protonenaustausch einen Platzwechsel zum exo-Diazoniumion (4a) vorzunehmen. (Schema 10)
Das endo-Diazonium (4b) hätte demnach zur cis-Form öffnen müssen. Nach dem obigen Befund läßt sich aber nicht eindeutig beweisen, in welchem Fall direkt cis-Alkohol (12f) gebildet wird oder sekundär eine Umlagerung erfolgt.

Den deutlichsten Hinweis dafür, daß die Desarminierung über einen Synchronmechanismus abläuft, lieferten Zersetzungen von Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo- und endo-nitrosoharnstoff.

IX Spaltung von Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo- und endo-nitrosoharnstoff (Ia,b):
Die Zersetzungen der Bicyclo(3.1.o.)hexyl-nitrosoharnstoffe erfolgten analog der Bicyclo(5.1.o.)-Reihe. Es entstanden die entsprechenden Reaktionsprodukte und daher blieb die Arbeitsweise bei allen Versuchen im Prinzip dieselbe. Eine Zersetzung des exo-Nitrosoharnstoffs (Ia) in Natriumformiat mit Anisol als innerer Standard war nach einem Tag beendet und ergab 3-Methoxy-cyclohexen (XIIe) in einer Absolutausbeute von 94 %.
Das IR-Spektrum des Methyläthers (XIIe) wies als Verunreinigung eine Carbonylbande bei 5,8μ auf, die wahrscheinlich aus einer Verunreinigung des Nitrosoharnstoffs stammt. Dieser war bei dem Bicyclo(3.1.o.)-System wesentlich instabiler und daher schwieriger darzustellen als bei dem Bicyclo(5.1.o.)-System. Betrug die Ausbeute an Bicyclo (5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff 85 % und bei der endo-Verbindung 52 %, so sank sie bei den entsprechenden Nitrosoharnstoffen des Bicyclo-(3.1.o.)-Systems auf 73 % bzw. auf 17 % ab.

Eine weitere Zersetzung von Ia in Dimethoxyäthan/Wasser mit Natriumhydrogencarbonat und Cyclohexanol als innerer Standard war nach 1 1/2 Stunden beendet und lieferte in 83 %iger

Ausbeute Cyclohexen-1-3-ol (XIIf).
Die entsprechenden Umsetzungen mit Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoff ergaben mit Natriumformiat in Methanol 3-Methoxyclohexen (XIIe) in einer Ausbeute von 98 %.
Das IR-Spektrum wies ebenfalls eine Carbonylbande bei 5,8 μ auf, und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin war es sogar möglich, ein Gemisch von 2 Hydrazonen zu erhalten. Diese wurden säulenchromatographisch getrennt und analysiert, konnten aber wegen der geringen Menge nicht identifiziert werden. Bei der zweiten Zersetzung von Ia in Dimethoxyäthan/Wasser mit Kaliumhydrogencarbonat wurden 92 % Cyclohexen-1-3-ol (12f) erhalten.

X a Zersetzung der exo- sowie endo-Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-nitrosoharnstoffe (Ia,b) in deuteriertem Methanol
Analog zu den Versuchen der Bicyclo(5.1.o.)octyl-Reihe wurden 3m Mol von Ia und 1,8m Mol von Ib mit der doppelten Menge Natriumformiat innerhalb eines Tages in deuteriertem Methanol zersetzt.
Die Massenspektren ergaben folgende Werte:

a) bei dem Zersetzungsprodukt aus dem e x o -Bicyclo(3.1.o.) hexan-6-nitrosoharnstoff (Ia) waren 91 % Deuterium

und

b) bei dem Zersetzungsprodukt aus dem e n d o-Bicyclo (3.1.o.)hexan-6-nitrosoharnstoff (Ib) 65 % Deuterium eingebaut worden.

X b Zersetzung der exo- sowie endo-Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-nitrosoharnstoffe (Ia,b) in Dimethoxyäthan/D_2O
Für einen weiteren Vergleich mit den Werten der Bicyclo (5.1.o.)octyl-Reihe wurden 3m Mol exo-Nitrosoharnstoff (Ia) mit der äquivalenten Menge und 1,25m Mol endo-Nitrosoharnstoff (Ib) mit der doppelten Menge $KDCO_3$ zersetzt. Beide

Reaktionen waren nach 1 1/2 Stunden beendet und lieferten folgende Ergebnisse:
Der Deuteriumgehalt

a) bei dem Zersetzungsprodukt aus dem e x o -Bicyclo (3.1.o.)hexan-6-nitrosoharnstoff (Ia) betrug 99 %

und

b) bei dem Zersetzungsprodukt aus dem e n d o -Bicyclo (3.1.o.)hexan-6-nitrosoharnstoff (Ib) 62 %.

Tabelle zu IX

Zusammenfassende Übersicht über die Zersetzungen des Bicyclo (3.1.o.)hexan-6-exo- und endo-nitrosoharnstoffs (Ia,b) mit Standard

Nitrosoh. (Ansatz)	Base	Lösungsm.	Produkt	Reaktions-dauer	Aus-beute
exo (2m Mol)	NaCOOH	CH_3OH	3-Methoxy-cyclohexen	1 Tag	94
exo (1m Mol)	$NaHCO_3$	DMÄ/H_2O	Cyclohexen 1-3-01	1 1/2 h	83
endo (o,5m Mol)	NaCOOH	CH_3OH	3-Methoxy-cyclohexen	1 Tag	98
endo (0,75m Mol)	$NaHCO_3$	DMÄ/H_2O	Cyclohexen-1-3-ol	1 1/2 h	92

Tabelle zu X

Zusammenfassende Übersicht über die Zersetzungen des Bicyclo (3.1.o.)hexan-6-exo- und endo-nitrosoharnstoffs (Ia,b) in deuterierten Lösungsmitteln

Nitrosoh. (Ansatz)	Base	Lösungsm.	Mengenverhältnis	Reaktions-dauer	D-Gehalt %
exo (3m Mol)	NaCOOH	CH_3OD	1 : 2	1 Tag	91
endo (1,8m Mol)	"	"	"	"	55
exo (3m Mol)	$KDCO_3$	DMÄ/D_2O	1 : 1	1 1/2 h	99
endo (1,25m Mol)	"	"	1 : 2	"	62

XI Diskussion der Ergebnisse der Zersetzungen von Bicyclo (3.1.o.)hexan-6-exo- und endo-nitrosoharnstoff in deuterierten Lösungsmitteln

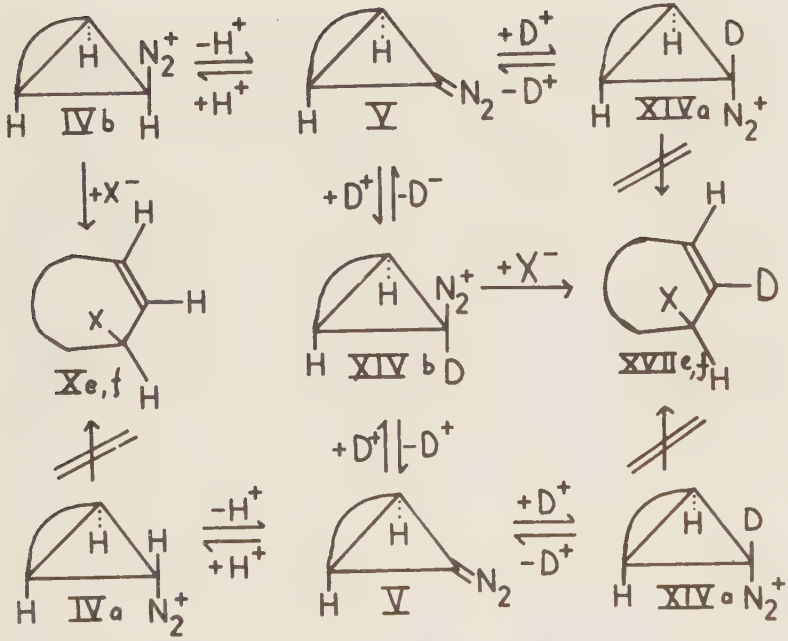
Betrachtet man nun die Ergebnisse der Deuterierungsversuche, so stellt man zunächst fest, daß der Deuterierungsgrad bei beiden bicyclischen Systemen weiterhin davon abhängt, ob von der jeweiligen exo- oder endo-Verbindung ausgegangen wird.

Was aber eindeutig für den Synchronmechanismus spricht und auf keinen Fall mit dem Zweischrittmechanismus in Einklang zu bringen ist, ist die Tatsache, daß sich die Verhältnisse der Deuterierung beim Bicyclo(3.1.o.)hexyl-System umgedreht haben. Das heißt: In dem Fall, in dem der Einbau des Deuteriums in Bicyclo(5.1.o.)octyl-System hoch ist, liegt er bei dem Bicyclo(3.1.o.)hexyl-System niedrig und umgekehrt. Eine Gegenüberstellung soll dies nochmal verdeutlichen:

Bicyclo (5.1.o.)	Lösungsm.	D-Gehalt %		Lösungsm.	Bicyclo (3.1.o.)
exo	CH_3OD	45	91	CH_3OD	exo
endo	"	93	65	"	endo
exo	DMÄ/D_2O	35	99	DMÄD_2O	exo
endo	"	95	62	"	endo

Mit Hilfe der Woodward-Hoffmann-Regel lassen sich die Befunde einfach erklären: War bei dem Bicyclo(5.1.o.)octyl-System aus sterischen Gründen im Fall eines synchronen Prozesses die Öffnung zur trans-Verbindung hin begünstigt, so ist im Bicyclo (3.1.o.)hexyl-System nur die Öffnung zur cis-Verbindung erlaubt.

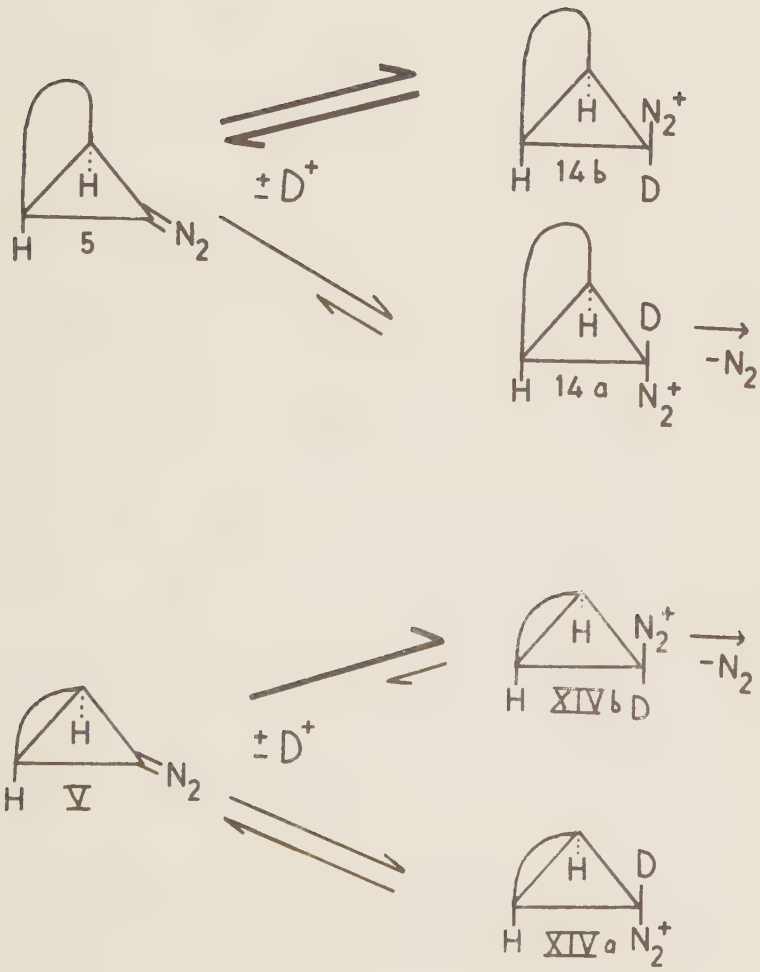
Schema 11



Aus dem Schema 11 kann man ersehen, daß das Bicyclo(3.1.o.) hexan-6-exo-diazoniumion IVa nur über die Diazoverbindung V und weiter über das endo-Diazoniumion XIV b synchron den Stickstoff abspalten und den Dreiring öffnen kann. Dies bewirkt vollständige Deuterierung am mittleren C-Atom des ursprünglichen Dreirings.

Im Gegensatz zum Bicyclo(5.1.o.)-System kann in diesem Fall das endo-Diazoniumion IVb direkt zum Endprodukt reagieren, zum andern aber entsprechend dem Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-Diazoniumion (4a) auch dieselben Zwischenstufen wie IVa zum deuterierten Endprodukt durchlaufen.
Eine mögliche Erklärung dafür, daß bei der Zersetzung des endo-Bicyclo(3.1.o.)-Nitrosoharnstoffs (Ib) 15 - 20 % mehr Deuterium eingebaut werden als bei der Zersetzung des exo-Bicyclo(5.1.o.)-nitrosoharnstoffs mag der Umstand sein, daß sich bei dem Säure-Base Gleichgewicht das Deuterium der Diazoverbindung 5 oder V bevorzugt von der exo-Seite nähern kann, was zum endo-Produkt führt. Dies wirkt sich aber nur beim Bicyclo(3.1.o.)hexyl-System positiv aus, da hier das endo-Diazoniumion zum Endprodukt führt. (siehe Schema 12)

Schema 12


H
H 5
N2
± D+
H
N2+
H 14b D
H
D
H 14a N2+
-N2
H
H V
N2
± D+
H
N2+
H XIVb D
-N2
H
D
H XIVa N2+

XII Zersetzungen von Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitroso-harnstoff und endo-nitrosourethan (18,19)

Abschließend wurde in der vorliegenden Arbeit das ungesättigte Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-System untersucht, um zu sehen, inwieweit sich eine Doppelbindung im Fünfring auf die Reaktion auswirkt und welche Produkte entstehen.
Dabei war es nicht möglich, im selben Ausmaß Versuche mit dem exo- sowie endo-System durchzuführen. Die funktionelle Gruppe in endo-Position am Dreiring steht einer Doppelbindung im Fünfring bereits so eng benachbart, daß aus der Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-carbonsäure der endo-Harnstoff nicht mehr dargestellt werden konnte. Das beim Curtius-Abbau gebildete endo-Isocyanat ist im Gegensatz zum exo-Isocyanat nicht mehr beständig und es entstehen polymere Endprodukte. Durch Zugabe von Methanol war es jedoch möglich, das entstehende Isocyanat zum Teil als Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-methylurethan abzufangen.
Hieraus wurde in der üblichen Weise die Nitrosoverbindung (19) gewonnen und wie die Nitrosoharnstoffe alkalisch zersetzt.

Der Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff (18) mußte nach der Darstellung sofort umgesetzt werden. Die Verbindung war noch empfindlicher als die Nitrosoharnstoffe der gesättigten Bicyclo(3.1.o.)hexyl-Reihe und nur bei tiefer Temperatur und in Lösung einige Zeit haltbar. Beim Stehen an der Luft zersetzt sich der Nitrosoharnstoff (18) innerhalb von wenigen Minuten und die hellgrünen Kristalle verfärben sich schnell schwarz.
Die Ausbeute an 18 liegt dementsprechend um 30 % niedriger als beim gesättigten Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoff (Ia).
Die Zersetzungen des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitroso-harnstoffs (18) mit Natriummethylat und mit Na_2CO_3 jeweils in Methanol lieferte als einziges Produkt Benzol. Im ersten Fall betrug die Ausbeute 40 % und der Nitrosoharnstoff (18)

wurde augenblicklich zersetzt, während im zweiten Fall die Ausbeute auf 90 % anstieg und die Reaktion nach 10 Min. beendet war.

Erst unter ganz schwach alkalischen Bedingungen trat ein weiteres Produkt auf, bei dem es sich wahrscheinlich um Tricyclo(3.1.o.$o^{2,6}$)hexan-3-methyläther (20) handelt.
Mit Natriumhydrogencarbonat dauerte die Zersetzung 3 Stunden und verlief mit einer Gesamtausbeute von 96 %. Davon entfielen auf den tricyclischen Äther (20) 18 %, sodaß das Verhältnis Benzol : 20 ungefähr 4,5 : 1 betrug.
Die Gesamtausbeuten bei den Zersetzungen von 18 mit NaCOOH schwankte zwischen 60 und 80 %. Dies liegt zum Teil daran, daß der Nitrosoharnstoff 18 instabil ist und teilweise daran, daß nicht in allen Fällen gleich sauberes Produkt eingesetzt werden konnte.
Die Ausbeute war allgemein mit NaCOOH etwas niedriger als mit $NaHCO_3$, da während der langen Reaktionszeit von 20 Stunden ein Teil des Nitrosoharnstoffs (18) auf anderer Weise verloren geht. Hieraus erklärt sich das Auftreten eines weiteren Produkts A, welches nicht identifiziert wurde. Zersetzt man nämlich 18 ohne Base innerhalb 5 Tagen, so entsteht A als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 15 % neben 5 % Benzol und 5 % des tricyclischen Äthers (20).
Mit NaCOOH wurden von A etwa 2 - 3 % gebildet. Die Ausbeute an tricyclischem Äther (20) war weiter angestiegen. Betrug diese bei der Zersetzung von 18 mit $NaHCO_3$ weniger als ein Viertel des Benzols, so entstanden mit NaCOOH fast äquivalente Mengen. (Benzol: (20) = 1,3 : 1) Als Standard wurde für Benzol Cyclohexen und für 20 Cyclohexen-1-äthyläther eingesetzt.
Die Zersetzungen des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-nitrosomethylurethans (19) verliefen nicht in der gewünschten Weise. Zwar wurde bei der Zersetzung mit Natriumcarbonat die theo-

retische Menge Stickstoff entwickelt, aber es bildeten sich nur etwa 5 % Benzol neben einer Reihe anderer Verbindungen in ca. 20 %iger Ausbeute. Mit $NaHCO_3$ entstand nur noch eine Spur von Benzol. Der tricyclische Äther (20) konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Offensichtlich liegen hier durch die enge Nachbarschaft des Nitrosoharnstoffrestes zur Doppelbindung ganz neue Verhältnisse vor, und die Reaktion läuft auf anderem Wege ab.

Tabelle zu XII

Zusammenfassende Übersicht über die Zersetzungen des Bicyclo (3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoffs sowie endo-nitroso-urethans

Nitrosov. (Ansatz)	Base	Produkt	Reaktions-dauer	Ausbeu in %
exo (1,74m Mol)	Na_2CO_3	Benzol	10 Min.	90
exo (1,87m Mol)	$NaHCO_3$	Tricyclus : Benzol 1 : 14,5	3 h	96
exo (1,87m Mol)	NaCOOH	Tricyclus : Benzol 1 : 1,2	20 h	80
exo (1,5m Mol)	--	15 % unbekannte Verb. A;5% Tricyclus, 5% Benzol	5 Tage	25
exo (2m Mol)	Na_2CO_3 bei 0°	Benzol	5 h	
exo (2m Mol)	Na BH_4	Benzol		
endo (1m Mol)	Na_2CO_3	5 % Benzol	15 Min.	
endo (1m Mol)	$NaHCO_3$	Spur Benzol	2 h	

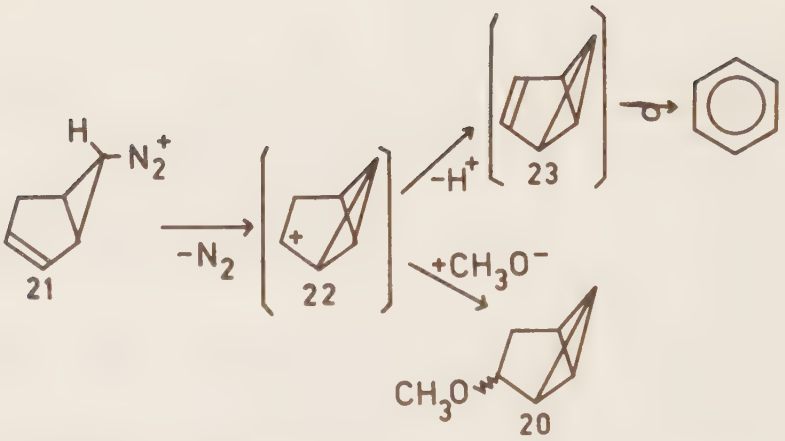
XIII Tricyclo(3.1.o.o^{2,6})hexan-3-methyläther (20)

Für die Strukturaufklärung des zweiten Hauptproduktes, welches im schwach basischen Medium neben Benzol bei den Zersetzungen von 18 gebildet wird, wurden mehrere Ansätze mit NaCOOH ausgeführt und ca. 300 - 400 mg der gesuchten Substanz am präparativen Gaschromatographen von Benzol abgetrennt. Danach war die Substanz noch mit ca. 3 % der Verbindung A verunreinigt.
Das Massenspektrum und die Analyse deuteten auf ein Molekulargewicht von 110 und eine Summenformel von $C_7H_{10}O$. Aus dem IR-Spektrum ist ersichtlich, daß das System keine Doppelbindung enthält und aus dem NMR geht nur eindeutig hervor, daß die Verbindung eine Methoxy-Gruppe besitzt. Weitere Aussagen lassen sich aus dem komplizierten NMR-Spektrum nicht mit Sicherheit machen.
Obwohl die Verbindung keine Doppelbindung enthält, ließ sie sich quantitativ über PtO_2 hydrieren. Das Massenspektrum der hydrierten Probe ergab ein Molekulargewicht von 114, sodaß die Substanz 2 Mol Wasserstoff aufgenommen hatte. Dies kann aber nur in der Weise möglich sein, daß im System 2 C-C-Bindungen aufhydriert wurden und dabei eine Methylgruppe entstand. Darauf deutet das Dublett im NMR-Spektrum der hydrierten Probe bei 0,88-1 ppm.
Nach diesen Ergebnissen wurde bei dem Zersetzungsprodukt auf den Tricyclo(3.1.o.o^{2,6})hexan-3-methyläther (20) geschlossen, zumal aus der Literatur bekannt ist, daß entsprechend Tricyclo(3.1.o.o^{2,6})hexan bei der Hydrierung unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff in Methylcyclopentan übergeht. [24)]
Allerdings ist es etwas unverständlich, warum im Fall des Äthers (20) bei der Hydrierung nur ein Produkt entsteht, obwohl 4 Isomere denkbar wären.

XIV Diskussion der Ergebnisse der Zersetzungen von Bicyclo (3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff

Mit dem Auftreten des tricyclischen Äthers (20) bei den Zersetzungen von 18 mit sehr schwachen Basen hat sich gezeigt, daß die Doppelbindung im Fünfring den Reaktionsverlauf beeinflußt. Würde für die Reaktion des ungesättigten Systems derselbe Synchronmechanismus gelten, wie für die gesättigten bicyclischen Systeme, so hätte der Äther (20) nicht entstehen dürfen.
Benzol könnte auf diesem Weg entstehen.
Die synchrone Abspaltung des Stickstoffs und Öffnung des Dreirings würde zum Cyclohexandienylkation führen, welches in diesem Fall nicht den entsprechenden Äther, sondern unter Verlust eines Protons das energetisch günstigere Benzol liefern würde. Der tricyclische Äther müßte aber dann auf einem zweiten Reaktionsweg entstanden sein.
Wahrscheinlicher ist, daß nach dem Schema 13 aus dem Diazoniumion (21) unter Stickstoffverlust gleichzeitig eine neue Bindung zwischen C_2 und C_6 durch die Doppelbindung zum zweiten Dreiring geknüpft wird und das tricyclische Carboniumion (22) entsteht.
Dieses spaltet einmal ein Proton ab und führt über das Benzvalen (23) zum Benzol. Im ganz schwach Alkalischen reicht dagegen die Basenstärke nicht aus, um das Proton quantitativ abzuspalten und der Tricyclus kann teilweise als Methyläther (20) abgefangen werden.

Schema 13



Leider war es nicht möglich, Benzvalen (23) als Vorstufe von Benzol nachzuweisen.
Zersetzungen bei 0° oder bei -40° mit Na_2CO_3 ergaben immer nur Benzol. Bei noch tieferen Temperaturen konnte nicht gearbeitet werden, ohne stärkere Basen einzusetzen, da die Reaktionszeit mit fallender Temperatur sehr verlängert wird.

Wilzbach, Ritscher und Kaplan [25] stellten erstmals 1967 Benzvalen durch Photolyse von Benzol dar und berichteten, daß die Isomerisierung zum Benzol langsam bei Zimmertemperatur erfolgt. Aber sie erhielten Benzvalen in einem völlig neutralen protonfreien Lösungsmittel, und es ist durchaus möglich, daß die Isomerisierung unter den Zersetzungsbedingungen der Nitrosoharnstoffe zu rasch erfolgt, als daß Benzvalen nachgewiesen werden könnte.
Auch durch Hydridionen konnte leider das tricyclische Carboniumion (22) nicht abgefangen werden. In einem Versuch mit $NaBH_4$ entstand wiederum nur Benzol, wahrscheinlich weil $NaBH_4$ selbst schon für die Reaktion zu basisch ist.

XV Zusammenfassung:

Die Zersetzungen der Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo- und endo-nitrosoharnstoffe mit schwachen Basen in Methanol lieferten als einziges Produkt 3-Methoxy-trans-cycloocten. In Wasser wurde entsprechend nur trans-Cycloocten -3-ol gebildet. Bei den Zersetzungen der Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo- und endo-nitrosoharnstoffe entstanden in Methanol analog 3-Methoxy-cyclohexen und in Wasser Cyclohexen -3-ol.
Durch Versuche mit deuteriumhaltigen Lösungsmitteln konnte eindeutig bewiesen werden, daß die Reaktion keinem Zwei-schrittmechanismus folgt, was erstens Abspaltung des Stick-stoffs zum bicyclischen Carboniumion, zweitens Ringöffnung zum Allylkation bedeutet. Statt dessen konnte gezeigt wer-den, daß die Reaktion nach einem Synchronmechanismus abläuft. Dafür sprechen alle Befunde in Übereinstimmung mit den Wood-ward-Hoffmann Regeln.
Für die Öffnung des Dreirings bei Synchronprozessen besagt die Regel, daß die disrotatorische Drehrichtung aus steri-schen Gründen festgelegt ist und die zum austretenden Sub-stituenten (hier N_2) trans-ständigen Reste nach außen dre-hen müssen.
Bei dem Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-diazoniumion besagt dies, daß der trans-ständige Ring nach außen drehen muß und als Endprodukt trans-Derivate entstehen. Entsprechend sollte das endo-Diazoniumion cis-Endprodukte liefern. Dies ist aber aus einem weiteren sterischen Grund nicht möglich. Die große Zahl der Kohlenstoffatome des zweiten Rings erlauben keinen cis-Übergangszustand, da dieser mit zu großer Ringspannung verbunden wäre.
Das endo-Diazoniumion kann also aus diesen zwei gegensätz-lichen sterischen Gründen nicht direkt weiterreagieren. Ein Ausweg bietet sich für das endo-Diazoniumion in der Mögli-keit, über ein Säure-Base Gleichgewicht mit der Diazoverbin-dung zum exo-Diazoniumion zu gelangen, woraus Endprodukt

gebildet werden kann. Arbeitet man in deuterierten Lösungsmitteln, so muß praktisch jedes Molekül, welches als Zwischenstufe die Diazoverbindung durchläuft, Deuterium im Endprodukt eingebaut haben.
Die Befunde bestätigen dies.
Das Produkt aus dem endo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoff war zu mindestens 95 % deuteriert, aus dem exo-Nitrosoharnstoff zu 35 %. Im Bicyclo(3.1.o.)hexyl-System ist die Ringgliederzahl klein und die trans-Öffnung unmöglich. Es können nur cis-Endprodukte entstehen und das exo-Diazoniumion muß vollständig die Stufe der Diazoverbindung zum endo-Diazoniumion durchlaufen. Die Deuteriumgehalte müssen sich umkehren, was mit den Ergebnissen übereinstimmt. Das Produkt aus dem endo-Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-nitrosoharnstoff war zu 62 %, das aus dem exo-Nitrosoharnstoff zu 99 % deuteriert. Der Synchronmechanismus gilt demnach nicht nur für Halogene und Tosylate, sondern ebenso für die Diazoniumgruppe. Erstmals konnte in diesem Fall auch nachgewiesen werden, daß bei großer Ringgliederzahl tatsächlich primär trans-Produkte entstehen, wie es die Woodward-Hoffmann Regel verlangt. Bei den Solvolysen der Halogene und Tosylate war dies nicht möglich, da dort im sauren Medium gearbeitet werden mußte und sofort Isomerisierung zu den cis-Verbindungen erfolgte.

Versuche mit dem ungesättigten Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-System deuten darauf hin, daß die Doppelbindung im Fünfring einen anderen Reaktionsverlauf erzwingt. Die Zersetzungen des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoffs in Methanol zeigten eine starke Basenabhängigkeit.
Mit Na_2CO_3 und stärkeren Basen entstand ausschließlich Benzol. Erst im ganz schwach Alkalischen trat mit $NaHCO_3$ 20 % und mit NaCOOH 40 % Tricyclo(3.1.o.^{2}o^{6})hexan-3-methyläther auf. Sehr wahrscheinlich schließt die Doppelbindung synchron mit der Ablösung des Stickstoffs den zweiten Dreiring von C_2 zu C_6 und bildet ein tricyclisches Carboniumion (22)

nach dem Schema 13. Dieses kann im stärker Basischen unter Verlust eines Protons in Benzvalen übergehen, welches augenblicklich zum Benzol isomerisiert, oder aber im schwächer Basischen durch Methylat zum tricyclischen Äther abgefangen werden.

B Experimenteller Teil

Vorbemerkungen:

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Mikroheiztisch bestimmt. (Fa. C. Reichert, Wien) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Elementaranalysen wurden von Herrn Dr. Klamberg durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin Elmer Infracord und Perkin-Elmer 421
NMR-Spektren: Varian A 60 und Varian HA 100 (Varian Assoc.)

Vermessen wurde in CCl_4 mit TMS als innerer Standard.

Massenspektren: ATLAS CH-4-Spektrometer

I Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff

Ia Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-carbonsäureäthylester [26)]

Zu 210 g Cyclohepten, vermischt mit 3 g Kupfer-Katalysator, läßt man unter starkem Rühren bei 85 - 90° insgesamt 38 g (= 0,33 Mol) Diazoessigester tropfen. (4 h) Nach beendeter Reaktion wird noch eine Stunde nachgerührt. (Aufgefangene Stickstoffmenge: 7,5 l = 92 % d. Th.) Man filtriert vom Katalysator ab und entfernt das überschüssige Cyclohepten bei ca. 30 Torr und 40°.

Anschließend wird der gebildete Ester unter Ölpumpenvakuum fraktioniert.

$Kp_{(2)}$: 76 - 77° $\qquad$ n_D^{20} : 1,4743

Ausbeute: 28,3 g = 47 % d. Th.

IR-Banden: 3,5; 5,85; 6,9; (7,35) (7,5) 7,65; (8,0) 8,25; 8,6; (9,2) 9,8; 10,3; (10,6) (11,2) (11,6) 12; 12,5; (13,5) (14)
schwächere Banden in Klammern

Ib Kupferkatalysator:
In eine warme, konzentrierte Lösung von 30 g kristallisiertem Kupfer-II-Sulfat wurden spatelweise 10 g Zinkstaub gegeben, wobei das Kupfer amorph ausfiel und die Lösung sich stark erwärmte. Nach dem Abfiltrieren des Kupfers wurde gründlich mit Wasser und sodann mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ic Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-carbonsäure [27]
15 g Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-carbonsäureäthylester (= 0,082 Mol) wurden 8 Stunden mit 150ml 7 %iger äthanolischer Kalilauge gekocht. Gegen Ende der Verseifung wurde noch 150ml äthanolische KOH-Lösung zugegeben.
Der Überschuß an Kaliumhydroxyd wurde mit CO_2 (Trockeneis) ausgefällt, die alkoholische Mutterlauge im Vakuum eingedampft und der Rückstand, ein gelbes Öl, mit Wasser verdünnt. Die wässrig trübe Lösung wurde mit Äther ausgezogen, um Verunreinigungen herauszulösen.
Die bicyclische Säure wurde mit 2n-HCl vorsichtig ausgefällt und nach dem Reinigen mit Aktivkohle aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Fp. : 138° (nach einmaligem Umkristallisieren Fp.: 80° durch Verunreinigung mit wenig Endo-Säure)

Ausbeute : 7,9 g = 63 % d. Th.

Analyse : $C_9H_{14}O_2$ MG : 154,2

ber.:	gef.:
C : 70,13 %	C : 70,06 %
H : 9,09 %	H : 9,28 %
O : 20,78 %	

IR-Banden: 3,5; 5,9; 6,8; (7,3) 7,7; 8,1; (8,45) 9,0; (9,2)
(in Nujol) (9,55) (9,7) 10,3; 10,7; (12,o) 12,45; 13,55;
14,6

Id Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-harnstoff [12)]

12,3 g (0,08 Mol) der Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-carbonsäure wurden in 14 ml Wasser suspendiert und hinreichend Aceton (ca. 70 ml) hinzugefügt, bis die Lösung bei 0° Innentemperatur homogen wurde.
(Eis/Methanol-Mischung)
Unter Kühlung auf 0° wurden 9,4 g (= 0,093 Mol) Triäthylamin in 150 ml Aceton vorsichtig zugetropft. Dann wurde eine Lösung von 11,5 g (= 0,107 Mol) Chlorameisensäureäthylester in 41 ml Aceton unter Rühren und Kühlung zugegeben. Nach weiterem halbstündigem Rühren bei 0° wurden 8 g (= 0,123 Mol) Natriumazid, in 28 ml Wasser gelöst, langsam in die Lösung getropft und das Ganze noch eine Stunde bei 0° gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung in Eiswasser geschüttet, mit Toluol mehrere Male extrahiert, die toluolische Lösung einmal mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ über Nacht getrocknet.

Die Toluollösung läßt man in einen Kolben tropfen, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen, im Olbad auf 100° erhitzt wurde. Das Azotometer wird angeschlossen, um zu sehen, wann die Azidzersetzung beendet ist. Während des Zutropfens soll die Lösung kochen.
Man läßt nach Beendigung der Stickstoffentwicklung abkühlen und leitet bei 0° Außentemperatur (Eiswasser) trockenes NH_3

(über NaOH) erst langsam und sodann etwas stürmischer ein.

Die ausfallenden farblosen Harnstofflocken werden abgesaugt. Eim Einengen der Mutterlauge fällt nochmals wenig Harnstoff aus. Diesen vereinigt man mit dem ersten Niederschlag, wäscht mit wenig Toluol und kristallisiert nach dem Trocknen aus Essigester um.

Fp.: 198°

Ausbeute: 10,1 g = 75 % der Theorie

Analyse : $C_9H_{16}N_2O$ MG : 168,2

ber.:	gef.:
C : 64,28 %	C : 64,16 %
H : 9,52 %	H : 9,34 %
N : 16,68 %	N : 16,5 %
O : 9,52 %	

IR-Banden : 2,95; 3,25; 3,5; 6,1; 6,3; 6,9; (7,3) (7,5)
(in Nujol) 7,7; (8,5) 8,9; 9,25; 9,7; 10,5; (10,9) 12,7

Ie Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff [19]

1,3 g (= 0,0077 Mol) Harnstoff werden bei 0° in Eisessig/ Acetanhydrid im Verhältnis 7/3 (10 ml Eisessig, 4,5 ml Acetanhydrid) vorgelegt. Dazu werden innerhalb 20 Min. 1,5 Äquivalente $NaNO_2$ (= 0,83 g) gelöst in 5 ml Wasser zugetropft. Anschließend wird mit Eiswasser verdünnt, um den restlichen Nitrosoharnstoff auszufällen. Es wird noch weitere 10 Min. gerührt, sodann der gelbe Nitrosoharnstoff abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen.
Umkristallisiert wird aus Essigester.

Zers. Punkt : 122°

Ausbeute : 1,3 g = 85 % d. Th.

Analyse : $C_9H_{15}N_3O_2$ MG : 197,2

ber.:	gef.:
C : 54,82 %	C : 55,59 %
H : 7,61 %	H : 7,87 %
N : 21,32 %	N : 20,60 %
O : 16,25 %	

IR-Banden (in Nujol) : 3,1; 3,5; 6,0; 6,25; 7,0; 7,3; (7,7) 8,2; (8,4) (8,9) (9,25) (9,7) 10,6; 11,0; 11,7; 12,2; 12,9; 14,3

II Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoff

IIa Diazomalonester [28]

a) p-Toluolsulfonylazid

In einem 2l Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurden 190 g (= 1 Mol) feinkristallines p-Toluolsulfochlorid in 1,5 l abs. Alkohol suspendiert. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren wurde die Lösung von 71,5 g (1,1 Mol) Natriumazid in 200 ml Wasser binnen 30 Min. zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Eisbad entfernt und weitere 2 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt. Die Reaktionsmischung war durch Spuren $Fe(N_3)_3$ rot gefärbt. Anschließend wurde auf etwa 2,5 l Eis/Wasser-Gemisch gegossen, wobei sich das Tosylazid beim Rühren in Form schmutzig gelber, feiner Kristalle abschied. Diese wurden schnell abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, kurze Zeit trockengesaugt und mit ca. 1 l Äther verrührt.

Zu der trüben rot-gelben Lösung wurde eine Handvoll gekörntes Calziumchlorid gegeben und 5 Min. gerührt. Beim Filtrieren wurde eine klare, leicht gelbliche Lösung von Tosylazid in Äther erhalten.
Nach dem Nachwaschen in 100 ml Äther wurde im Rotationsverdampfer auf 500 ml eingeengt.

b) Diazomalonsäurediäthylester
Zu der Tosylazid-Lösung in Äther wurde in einem 2 l Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter bei Kühlung im Eisbad die Mischung von 160 g (= 1 Mol) Malonsäurediäthylester und 73 g (= 1 Mol) reinem Diäthylamin binnen einer Stunde zugegeben. Danach wurde das Eisbad entfernt und über Nacht nachgerührt. Hierbei war bereits ein Teil Tosylamid ausgefallen. Dieses wurde abgesaugt und das Filtrat anschließend im Rotavapour eingeengt.
Nach dem Abkühlen wurde unter kräftigem Rühren 1 l Petroläther (40/60) zugefügt, wobei das gebildete Tosylamid ausfiel. Es wurde vom ausgeschiedenen Tosylamid abgesaugt, dieses wiederholt mit Petroläther aufgerührt und abgesaugt, um den gebildeten Diazomalonester vollständig herauszulösen. Das klare gelbe Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingeengt.
Das zurückbleibende gelbe Öl wurde unter Ölpumpenvakuum ohne Kapillare über eine 20 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.
Es wurden 40 - 50 ml hell-gelb gefärbter Vorlauf vom $Kp_{(1,0)}$:50-81° und etwa 90 ml reiner Diazomalonsäurediäthylester vom $Kp_{(1,0)}$: 81,5-82° erhalten. Der Vorlauf wurde noch einmal fraktioniert, wobei die Fraktion vom $Kp_{(1,0)}$:79-81° noch reinen Diazomalonester enthielt.

Ausbeute: 138 g = 79,6 % d. Th.

IIb Bicyclo(5.1.o.)octan-8,8-dicarbonsäurediäthylester [26]

In einem 500 ml Dreihalskolben, mit Rührer, Kühler, Tropftrichter und angeschlossenem Azotometer werden 100 g Cycloheptен vorgelegt und 5 g Kupfer-Pulver hinzugegeben. In die kochende Lösung werden 56 g (= 0,3 Mol) Diazomalonester, verdünnt mit 200 ml Cycloheptен, äußerst langsam (5-8 h) zugetropft und der entstehende Stickstoff aufgefangen.
Gegen Ende der Reaktion entnimmt man eine kleine Probe und prüft durch ein IR-Spektrum anhand der Diazobande (4,7 μ), ob noch unumgesetzter Diazomalonester in der Reaktionslösung vorhanden ist.
Die Zugabe des Diazomalonesters soll möglichst langsam geschehen, um die Konzentration an Diazoester in der Lösung gering zu halten. Ein Teil des Diazomalonesters dimerisiert zu Äthylentetracarbonsäureester. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Cycloheptен von dem Ester abdestilliert und der Rückgang zweimal bei 0,4 Torr und 140° fraktioniert.

Ausbeute: 34 g = 45 % d. Th.

IIc Bicyclo(5.1.o.)octan-8,8-dicarbonsäure-endo-monoäthylester

In einem Gemisch von Äthanol/Wasser 1 : 1 wurden 13,5 g (= 0,241 Mol) Kaliumhydroxyd gelöst und eine äquivalente Menge Bicyclo(5.1.o.)octan-8,8-dicarbonsäurediäthylester (= 61,3 g) hinzugegeben.
Es wurde 48 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Alkohol am Rotavapour vollständig abgezogen und mit Äther der unumgesetzte Diester extrahiert. Sodann wurde die wässrige Phase unter Eiskühlung vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei der gebildete Halbester als Öl anfiel. Über Nacht erstarrte der Ester im Eisschrank und konnte abgesaugt werden. Umkristallisiert wurde aus Benzol.

Fp.: 99 - 101°
Ausbeute: 43 g = 79 % d. Th.

IId Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo- und endo-carbonsäureäthylester [29)]

In eine kräftig gerührte Suspension von 2 g Kupferpulver in 200 ml Athyldicyclohexylamin tropft man bei 200 ± 5° eine Lösung von 15 g (= 0,0664 Mol) Bicyclo(5.1.o.)octan-8-,8-dicarbonsäure-endo-monoäthylester in 15 ml Benzol innerhalb 90 Min. ein. Es wird noch 30 Min. gerührt und aufgearbeitet. Man versetzt mit Eis, Äther und verdünnter Schwefelsäure und wäscht die Ätherphase mit verdünnter Schwefelsäure und anschließend mit Wasser. Der braune, ölige Rückstand der getrockneten und im Vakuum eingedampften Ätherlösung gab bei der Destillation im Vakuum 7,6 g farbloses Öl.
Das Produkt wurde anschließend auf dem Beckmann-Gaschromatographen auf eine K-Säule bei 130° und einem Durchfluß von 120 ml/Min. untersucht.

Ausbeute: 7,6 g = 58 % d. Th.
Verhältnis des exo- zum endo-Ester:
exo-Ester: 30 %; endo-Ester: 70 %

IIe Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-carbonsäureäthylester

12 g Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo- und exo-carbonsäureäthylester wurden über eine 1 m verspiegelte Drehbandkolonne bei Ölpumpenvakuum destilliert. (Ölbad: 120°; Tropfgeschwindigkeit: 1 - 2 Tropfen pro Minute).

Kp_2: I. Fraktion 32°
II. Fraktion 32 - 32,5°
III. Fraktion 32,5 - 33° Hauptfraktion
IV. Fraktion 33 - 36°

Die I. Fraktion enthielt reinen endo-Carbonsäureäthylester, die II. Fraktion ein Gemisch mit 20 % exo-Ester, die IV. Fraktion reinen exo-8-Carbonsäureäthylester.
Die Siedepunkte der Isomeren liegen bei Kp_2 um 4° auseinander.
Ausbeute an endo-Ester aus 12 g Gemisch endo/exo-Ester 70/30:

Ausbeute: 7,5 g = 90 % d. Th.

IIf Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-carbonsäure

7,3 g Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-äthylester (= 0,04 Mol) wurden verseift. (siehe Versuch Ic)

Fp : 105°

Ausbeute : 3,7 g = 73 % d. Th.

Analyse : $C_9H_{14}O_2$ MG : 154,2

ber.:		gef.:	
C	70,13 %	C	70,39 %
H	9,09 %	H	9,15 %
O	20,78 %		

IR-Banden: 3,5; (3,7) 5,95; 6,9; (7,3) (7,5) (7,9) 8,0; 8,15; 8,9; 9,7; 10,15; 10,7; (11,2) (11,6) 12,6; 13,45; 13,65; 14,2
(in Nujol)

IIg Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-harnstoff

(Vorschrift siehe Versuch Id)
Ansatz:
4,2 g (= 0,0272 Mol) endo Säure

FP. : 183-184° Mischschmelzpunkt mit Exo-harnstoff: 155°

Ausbeute : 3,8 g = 83 % d. Th.

Analyse : $C_9H_{16}N_2O$ MG : 168,2

ber.:		gef.:	
C	64,28 %	C	63,99 %
H	9,52 %	H	9,29 %
N	16,68 %	N	16,67 %
O	9,52 %		

IR-Banden: 2,95; 3,05; 3,45; 6,05; (6,25) 6,5; 6,9; (7,3)
(in Nujol) (7,6) (8,9) (10,7) (11,3) (11,9) (12,8) 13,2

IIh Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoff

(Vorschrift siehe Versuch Ie)
Ansatz:
500 mg (= o,oo277 Mol) endo-Harnstoff

Zersetzungspunkt: 144°

Ausbeute: : 300 mg = 52 % d. Th. (85 % d. Th. bei der Bildung des Exo-nitrosoharnstoffs s. Ie)

Analyse : $C_9H_{15}N_3O_2$ MG : 197,2

ber.:		gef.:	
C	54,82 %	C	54,69 %
H	7,61 %	H	7,60 %
N	21,32 %	N	21,45 %
O	16,25 %		

IR-Banden : 3,0; 3,2; 3,5; 5,9; 6,1; (6,9)(7,6) (8,0)
(in Nujol) (8,2) 8,5; 8,9; (9,45) (9,6) (9,75) 9,95
10,4; 10,6; (11,3) (11,9) (12,2) 12,8; 13,2;
14,1

III 1 Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-amin [30]

III 1a Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-aminhydrochlorid
6 g Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-carbonsäure (= o,o39 Mol) werden zum Säure-Azid umgesetzt. (Seite [illegible] Versuch Nr. Id und anschließend dem Curtius-Abbau unterworfen. Das hierbei entstehende Isocyanat in Toluol wird mit 10 ml konz. HCl versetzt und 4 - 5 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wird die salzsaure Phase entfernt und diese bis zur Trockene eingedampft. Das trockene Aminhydrochlorid nimmt man daraufhin in Methanol auf, reinigt die schwarzbraune Lösung mit Aktivkohle, engt die Methanollösung wieder bis fast zur Trockene ein und fällt mit ca. 200 - 300 ml Essigester rein weißes Aminhydrochlorid aus.

Fp: 236° unter Zers.

Ausbeute: 3,6 g (= 57 % d. Th.)

Analyse: $C_8H_{16}NCl$ MG : 161,68

ber.:		gef.:	
C :	59,43 %	C :	59,17 %
H :	9,97 %	H :	9,68 %
N :	8,66 %	N :	8,40 %
Cl :	21,94 %		

III 1b Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-amin

6,3 g Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-aminhydrochlorid (= 0,039 Mol wurden in 50 ml Eis-Wasser gelöst und mit 30 ml Äther überschichtet. In der Kälte wurde langsam 2 n Natronlauge hinzugegeben, bis die wässrige Phase deutlich alkalisch war. Es wurde anschließend mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und nach Entfernung des Äthers der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Kp : 92^{o}

Ausbeute : 3,65 g (= 75 % d. Th.)

Analyse : $C_8H_{15}N$ MG : 125,21

ber.:	gef.:
C : 76,74 %	C : 76,80 %
H : 12,08 %	H : 12,17 %
N : 11,18 %	N : 10,89 %

IR-Banden: 3,0; (3,1) 3,35; 3,45; 3,5; 6,2; 6,9; 7,7; 8,8; (9,75) (9,9) 10,25

III 2 Diazotierungen von Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-amin

III 2a 2m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-amin (= 250 mg) wurden in einem 50 ml Kölbchen zusammen mit 2m Mol Benzylalkohol (= 216 mg) als Standard vorgelegt. Dazu wurden 7 ml verdünnte Perchlorsäurelösung (pH 4 - 5) und 5 ml Äther gegeben.
Das Azotometer wurde angeschlossen und daraufhin 130 mg $NaNO_2$ in 4 ml Wasser zugetropft. Die Reaktion war nach 20 Min. beendet und die berechnete Menge Stickstoff aufgefangen worden. (45 ml) Die Lösung war schwach gelb gefärbt und noch leicht sauer. (pH = 5)
Die Lösung wurde mehrmals mit 2 ml Äther extrahiert, dieser über K_2CO_3 getrocknet und die Ätherlösung auf einem Perkin-Elmer-F7-Gaschromatographen auf einer A-1500-Säule bei 130^{o} und 90 ml/Min. Durchfluß untersucht.

Retentionszeiten:		$t_{(rel.)}$
cis-Cyloocten-2-ol-1:	35 Min.	0,6
trans-Cycloocten-2-ol-1:	42,5 Min.	0,73
Benzylalkohol:	58,5 Min.	1

Die Gesamtausbeute bezogen auf den Benzylalkohol betrug 78 % d. Th.
Das Verhältnis trans-Cyclooctenol zu cis-Alkohol betrug 1 : 3,3.

III 2b 2m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-amin (= 50 mg) wurden zusammen mit 2m Mol Benzylalkohol (= 216 mg) und 150 mg $NaNO_2$ vorgelegt und stark verdünnte Perchlorsäure tropfenweise solange zugegeben, bis die Gasentwicklung beendet war. Die Reaktion war nach 30 Min. beendet, obwohl nur 15 ml N_2 aufgefangen wurden.
Untersucht wurde die Lösung auf dem Beckmann-Gaschromatographen auf einer K-20000-Säule bei 130° und 82 ml/Min. Durchfluß. Die Gesamtausbeute an Octenylalkohol war auf 15 % gesunken. Das Verhältnis trans zu cis-Alkohol betrug 1 : 1.

Retentionszeiten:		$t_{(rel.)}$
cis-Cycloocten-2-ol-1:	36 Min.	0,64
trans-Cycloocten-2-ol-1:	45,5 Min.	0,8
Benzylalkohol:	56,5 Min.	1

III 2c Wie bei Versuch IIIa wurden 2m Mol Bicyclo(5.1.o.) octan-8-exo-amin (= 250 mg) mit 2m Mol 3-Cycloocten-1-ol (= 252 mg) als innerer Standard in einer phosphat-gepufferten Lösung von (pH=5) zersetzt.
Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen. Es konnten nur 20 ml Stickstoff (theoretisch: 45) aufgefangen werden. Die gaschromatographische Untersuchung nach der Aufarbeitung zeigte, daß die Gesamtausbeute 30 % d. Th. und das Verhältnis trans- zu cis- Alkohol 1 : 8,7 betrug.

Gaschromatograph: Perkin Elmer F7
K-1500-Säule; Temp.: 125°; 86 ml/Min. Durchfluß

Retentionszeiten:		$t_{(rel.)}$
cis-Cycloocten-3-ol-1:	37 Min.	1
cis-Cycloocten-2-ol-1:	43 Min.	1,16
trans-Cycloocten-2-ol-1:	51 Min.	1,38

III 2d Eine weitere Diazotierung von 2m Mol Bicyclo(5.1.o.) octan-8-exo-amin in NaCOOH/HCOOH gepufferter Lösung von pH=4 lieferte die theoretische Menge Stickstoff. Die Reaktion war nach 6 Stunden beendet. Die Zersetzung des Amins verlief quantitativ. Es entstand ausschließlich cis-2-Cycloocten-1-ol. Die Lösung wurde auf dem Perkin Elmer F7 wie unter IIIa gaschromatographisch untersucht.

III 2e Diazotierung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-aminhydrochlorids [23)]
2m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-aminhydrochlorid (= 323 mg) und 2m Mol Benzylalkohol (= 216 mg) wurden zusammen mit 2m Mol KH_2PO_4 (= 272 mg) und 2m Mol $NaNO_2$ (= 140 mg) im Eisbad mit 4 ml Eiswasser versetzt und das Gemisch unter allmählicher Erwärmung auf Zimmertemperatur 48 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wurde auf dem Beckmann Gaschromatographen unter den Bedingungen von III 2b untersucht.
Die Gesamtausbeute wurde aus dem Gaschromatogramm zu 34 % bestimmt. Das Verhältnis trans- zu cis-Alkohol betrug 1 : 1,8.

III 3 Isomerisierung des trans-Cycloocten-2-1-ol
Eine kleine Probe trans-Cycloocten-2-1-ol wurde den Reaktionsbedingungen des Versuchs III 2a unterworfen, d. h. mit Äther verdünnt und eine stark verdünnte Perchlorsäure pH=4-5 sowie $NaNO_2$ hinzugegeben und 12 Stunden gerührt. Ein Teil des Alkohols polymerisierte, während sich der Rest vollständig in cis-Cycloocten-2-1-ol umgelagert hatte.

IV Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoff [20)]

IV 1 Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-carbonsäureäthylester

Zu einem Gemisch von 120 ml Cyclopenten und 155 ml n-Hexan (Verhältnis 8 : 10, Azeotrop) wurden 25 g Kupferpulver als Katalysator gegeben und sodann zum Sieden erwärmt. In die kochende Lösung wurde unter starkem Rühren 100 g Diazoessigester, verdünnt mit 240 ml Cyclopenten und 300 ml n-Hexan, langsam zugetropft und der entstehende Stickstoff in einem Azotometer aufgefangen, um zu kontrollieren, wann die Reaktion beendet war.

Danach wurde vom Katalysator abgetrennt und dieser für die nächste Umsetzung aufbewahrt. Das überschüssige Cyclopenten und n-Hexan wurden im Vakuum abgezogen und das zurückgebliebene dunkelbraune Öl bei Wasserstrahlvakuum destilliert.

Kp_{12}: 85 - 89 ° Vorfraktion: 5 g
89 - 92° Hauptfraktion: 74 g = 55 % d. Th.

Aus der gaschromatographischen Untersuchung (K 20000-Säule, Beckmann GC 100°/115 ml/Min.) ergab sich, daß die Vorfraktion 20 % und die Hauptfraktion 10 % Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-carbonsäureäthylester enthielt.

Retentionszeiten: endo-Ester: 61 Min.
exo-Ester: 72 Min.

Ausbeute an reinem Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-äthylester: 70,6 g = 62 % d. Th.

IV 2 Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-carbonsäure
74 g Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-carbonsäureäthylester (mit 10 % endo-Ester) wurden in einer Lösung von 42 g KOH in 600 ml Äthanol bis zum Sieden erwärmt. Nach einer halben Stunde wurde abgekühlt und die Lösung soweit am Rotavapour eingeengt, bis ein Niederschlag ausfiel. Daraufhin wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und der Alkohol restlos im Vakuum abgezogen. Die braune wässrige Lösung wurde zweimal mit Äther ausgezogen und sodann die wässrige Phase in der Kälte mit konz. HCl versetzt, bis die Lösung deutlich sauer war. Die ausgefallene Säure wurde intensiv mit Äther (6 bis 7 mal) extrahiert und die Ätherlösung mit Aktivkohle gereinigt. Anschließend konnte aus der Ätherlösung weißes exo/endo-Säure-Produkt isoliert werden.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren in Methanol/Wasser konnten 40,8 g reine Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-carbonsäure isoliert werden.

Ausbeute: 40,8 g (= 73 % d. Th. bezogen auf im Gemisch vorhandenen exo-Ester)

Fp: 59° - 60°

IV 3 Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-harnstoff
Darstellung siehe Id. Aus 10 g Carbonsäure wurden 9 g reiner Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-harnstoff gewonnen.

Ausbeute: 9 g (= 80 % d. Th.)

Fp: 164 - 67°

IV 4 Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoff
Darstellung siehe Ie. Aus 1 g exo-Harnstoff konnten 850 mg Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoff gewonnen werden. Umkristallisiert wurde aus Essigester/Petroläther 60/70.

Ausbeute: 850 mg (= 70 % d. Th.)

Zp: 95 - 97°

Analyse: $C_7H_{11}N_3O_2$ MG: 169,19

ber.:	gef.:
C: 49,69 %	C: 49,05 %
H: 6,56 %	H: 6,49 %
N: 24,84 %	N: 24,59 %

V Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoff

V 1 Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-carbox ldehyd [20) 26)]
Zu einer intensiv gerührten Suspension von 1o6 g (= 1 Mol) wasserfreiem Na_2CO_3, 74 g (= 0,81 Mol) Bicyclo(2.2.1.)-heptadien-2.5 und 490 mg Methylenchlorid tropft man 75 g (= 0,405 Mol) 41 %ige Peressigsäure. Die Temperatur wird unter 20° gehalten. Nach beendetem Eintropfen wird noch 2 h gerührt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert, zieht das Methylenchlorid im Vakuum ab und detilliert den Rückstand.

Ausbeute: 26 g = 61 % d. Th.

Kp_{70}: 78 - 81° n_d^{25}: 1,4965

V 2 Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-carbonsäure [20) 26)]
23 g des obigen Aldehyds wurden mit 140 g $AgNO_3$, 180 ml abs. Äthanol und 280 ml Wasser vermischt. Unter starkem Rühren tropft man die Lösung von 70 g NaOH in 450 ml Wasser ein, wobei unter leichter Erwärmung die Oxydation eintritt. Nach dem Eintropfen wurde 2 h kräftig gerührt, bei einer Badtemperatur von 40°. Anschließend wurde die filtrierte Lösung am Rotavapor eingeengt, bis der Alkohol restlos entfernt war. Sodann wurden organische Nebenprodukte durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die wässrige Phase mit konz. HCl in der Kälte angesäuert. Die freie Säure wurde mit Äther intensiv ausgeschüttelt, (5 bis 6 mal) mit Aktivkohle gereinigt und schließlich nach dem Einengen bei -40° auskristallisiert.

Ausbeute: 18,6 g = 70 % d. Th.

Fp: 90 - 91°

V 3 Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-carbonsäure [20)]
In einem 500 ml Kolben, angeschlossen an eine Hydrierapparatur mit Schüttelvorrichtung, werden 10,5 g der ungesättigten Carbonsäure in 250 ml trockenem Essigester gelöst und mit 200 mg PtO_2 (vorhydriert) hydriert. Nach 20 Min. sind 1,95 l H_2 (= 94 % d. Th. aufgenommen. Die Reaktion kommt sofort zum Stillstand. Nach der Filtration und Einengen der Lösung kristallisiert die Säure beim Abkühlen aus.

Ausbeute: 9,5 g = 89 % d. Th.

Fp: 83 - 84°

V 4 Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-harnstoff
Darstellung siehe Id. Es wurden 9,5 g Carbonsäure eingesetzt. Der entstandene Harnstoff wurde mehrmals aus Essigester/Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,7 g = 73 % d. Th.

Fp: 202 - 205°

V 5 Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoff
Wird der Nitrosoharnstoff auf dem üblichen Weg (siehe Ie) dargestellt, so könnten aus 1,5 g Harnstoff nur 150 mg reiner Nitrosoharnstoff gewonnen werden. (= 8,3 % d. Th.)
Deshalb wurde der Nitrosoharnstoff auf anderem Weg hergestellt.[20)]

1 g Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-harnstoff (= 0,007 Mol) und 0,65 g geglühtes Natriumacetat (= 0,0077 Mol) wurden in 50 ml abs. Äther aufgeschlämmt und auf 0° bis -5° abgekühlt. Dazu wurde unter Rühren 0,71 g N_2O_4 (= 0,0077 Mol) in 30 ml Äther langsam zugetropft und noch eine Stunde nachgerührt. Danach wurde abgesaugt, der Rückstand mehrmals mit Äther ausgezogen und die vereinigten Ätherfraktionen auf 0° gekühlt.
Beim wiederholten Waschen mit Wasser, um den größten Teil der entstandenen Säure zu entfernen, wurden kleine Eisstückchen zugegeben.
Die ätherische Lösung wurde über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum bei 0° vorsichtig eingeengt.

Ausbeute an Rohprodukt: 600 mg

Nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther konnten 210 mg reiner Nitrosoharnstoff gewonnen werden.

Zers. p.: 115 - 120°

Ausbeute: 210 mg (= 17 % d. Th.)

Analyse: $C_7H_{11}N_3O_2$ MG: 169,19

ber.:	gef.:
C : 49,69 %	C : 49,69 %
H : 6,56 %	H : 6,12 %
N : 24,84 %	N : 24,62 %

VI Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff

VI 1 Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-carbonsäure

1a) Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-carbonsäure-äthylester[31]

In einem 1 l Dreihalskolben, mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropfrichter werden 200 ml frisch destilliertes Cyclopentadien zusammen mit 20 g Kupferkatalysator vorgelegt. Es wird bis zum Sieden erwärmt und sodann das Azotometer angeschlossen. Nun werden 57 ml Diazoessigester, verdünnt mit 100 ml Cyclopentadien so zugetropft, daß ein regelmäßiger Stickstoffstrom entwickelt wird und das Eintropfen nach 1 1/2 Stunden beendet ist. Man läßt noch 10 Min. weiterkochen und destilliert dann unumgesetztes Cyclopentadien ab. Anschließend wird vom Katalysator filtriert und über eine mit Glasringen gefüllte 30 cm Kolonne destilliert.
Zuerst geht bei 13 Torr restliches Cyclopenten und dann Cyclopentadien bei 56 - 60° über. Die Zwischenfraktion von 60 - 80° muß nochmals destilliert werden, während bei 80 - 82° reines Produkt übergeht.

Ausbeute: 16 g (= 21 % d. Th.) (Lit.: 42 % d. Th.)

1b) Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-carbonsäure

15 g Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-carbonsäureäthylester werden mit 120 ml 7 %iger äthanolischer KOH eine Stunde unter Rückfluß gekocht und anschließend aufgearbeitet. (siehe IV 1)

Fp: 77 - 79°

Ausbeute an reinem Produkt: 9,3 g = 75 % d. Th.

VI 2 Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff
2a) Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-harnstoff
Darstellung siehe Id
Aus 12,4 g Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-carbonsäure (=0,1 Mol konnten 9,7 g reiner Harnstoff in Form weißer langer Nadeln gewonnen werden.

Fp: 158°

Ausbeute: 9,7 g = 70 % d. Th.

Analyse: $C_7H_{10}N_2O$ MG: 138,17

ber.:	gef.:
C : 60,85%	C : 60,68%
H : 7,30%	H : 7,25%
N : 20,27%	N : 20,03%
O : 11,58%	

IR-Banden: 3,0; 3,1; 3,5; 6,1; 6,3; 6,55; 6,9; 7,4;
(in Nujol) (7,55) 7,8; (7,9) 8,4; (9,0) (10,1) 10,8;
(11,45) 12,25; (12,85) 13,9

VI 2b Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff
Der Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff wurde auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt. Die Nitrosierung geht glatt mit $NaNO_2$, (Verfahren siehe Ie) aber die Isolierung ist schwierig, da der Nitrosoharnstoff beim Verdünnen mit Wasser nicht ausfällt. Die Reaktionslösung mußte deshalb nach dem Verdünnen mit Wasser in der Kälte ausgeäthert werden. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert, anschließend mit 10 ml Wasser 2 mal gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die Ätherlösung wurde am Rotavapour bei 0°

eingeengt und zwischendurch mit Petroläther 40/60 verdünnt, bis der Nitrosoharnstoff ausfiel.
Der gelbgrüne Nitrosoharnstoff war äußerst empfindlich und mußte schnell umgesetzt werden.

Zp: 100 - 105° (siehe unten)

Aus 1,1 g Harnstoff (= 8m Mol) konnte auf diesem Weg 300 mg leicht verunreinigter Nitrosoharnstoff gewonnen werden.(= 22 % d. Th.)
Wurde der Nitrosoharnstoff mit N_2O_4 dargestellt, (Verfahren siehe V 5) mußte das Produkt nach der Nitrosierung ebenfalls mit Äther extrahiert und mit $NaHCO_3$ neutralisiert werden. Nach der Trocknung über $MgSO_4$ wurde der Äther in der Kälte vollständig am Rotavapour abgezogen und der Rückstand mit Petroläther 40/60 ausgezogen, wobei sich nur der reine Nitrosoharnstoff im Petroläther löste. Wurden die Petrolätherextrakte langsam auf -70° abgekühlt, fiel reiner gelbgrüner Nitrosoharnstoff in Form glänzender Blättchen aus.

Zp: 103-107°

Ausbeute aus 550 mg Harnstoff (= 4m Mol): 250 mg = 37 % d. Th.

Analyse: $C_7H_9N_3O_2$ MG: 167,18

ber.:	gef.:	mit $NaNO_2$:
C : 50,29 %	C : 50,09 %	C : 49,62 %
H : 5,43 %	H : 5,50 %	H : 5,64 %
N : 25,14 %	N : 25,51 %	N : 24,83 %
O : 19,14 %		

IR-Banden: 2,9; 3,1; 3,4; 5,8; 6,1; 6,55; (6,8)7,1; (7,4) (7,7) (in Nujol) (7,9); 8,15; 8,8; 9,25; 9,55; 9,8; 10,0; 10,2; 10,55; 10,75; 11,4; (11,85) 12,05; 12,8; 14,2

VII Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-nitrosomethylurethan

VII 1 Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-carbonsäure
Darstellung siehe V 1,2
VII 2 Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-methylurethan

18 g Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-carbonsäure (= 0,145 Mol) wurden wie üblich bis zum Säureazid umgesetzt (siehe Id) Um das beim Curtius-Abbau gebildete Isocyanat sofort abzufangen, wurde bei der Zersetzung des Azids 50 ml Toluol zusammen mit 100 ml Methanol vorgelegt und sodann das Säurereazid in Toluol zugetropft.
Danach wurde die Lösung eingeengt und das gelb gefärbte Urethan abgesaugt. Umkristallisiert wurde aus Petroläther 60/70.

Fp: 94°

Ausbeute: 8,4 g = 38 % d. Th.

Analyse: $C_8H_{11}O_2N$ MG: 153,18

ber.:	gef.:
C : 62,73 %	C : 62,80 %
H : 7,24 %	H : 7,23 %
N : 9,14 %	N : 9,63 %
O : 20,89 %	

IR-Banden: 3,1; (3,25) 3,45; 4,7; (4,9); 6,0; 6,8;
(in Nujol) 7,15; (7,25) (7,35); 7,65; (7,8) (7,9); 8,0;
8,3; 8,4; 8,9; (9,05) 9,4; 10,05; 10,4;
(10,5); 10,7; 11,0; 11,5; 12,0; 12,75; 13,35;
14,2

VII 3 Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-nitrosomethylurethan

612 mg Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-harnstoff (= 4m Mol) wurden mit 5m Mol N_2O_4 (= 0,5 ml) und 2 g Natriumacetat in 25 ml Äther nitrosiert. (siehe V 5)
Nach dem Abziehen des Äthers, wurde das Nitrosourethan in Petroläther 60/70 aufgenommen und bei -70° langsam ausgefällt. Es konnten auf diesem Weg 200 mg leuchtend gelbes Nitrosourethan isoliert werden.

Fp: 94 °

Ausbeute: 200 mg = 27 % d. Th.

Analyse: $C_7H_9N_2O_2$ MG: 167,18

ber.:	gef.:
C : 52,74 %	C : 52,44 %
H : 5,53 %	H : 5,58 %
N : 15,38 %	N : 16,04 %
O : 26,35 %	

IR-Banden: 3,4; 5,8; (6,55) 6,85; 7,25; 7,5; (7,65)
(in Nujol) (7,95) 8,3; 8,7; 9,2; 9,7; 10,3; 10,8; (11,2);
12,1; 12,45; 13,3; 14,2

VIII Alkalische Zersetzung von Nitrosoharnstoffen

VIII 1a Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoffs mit schwachen Basen in CH_3OH

In 12 ml abs. Methanol, mit 2m Mol (= 244 mg) Benzylmethyläther als Standard, wurden 500 mg (= 5m Mol) Natriumcarbonat suspendiert. Dazu wurde auf einmal eine Lösung von 394 mg (= 2m Mol) exo-Nitrosoharnstoff gegeben, gelöst in 5 ml abs. Methanol. Der 50 ml-Kolben wurde mit dem Azotometer verbunden und die entstehende Stickstoffmenge aufgefangen. Sobald die Lösung farblos war und sich kein Stickstoff mehr entwickelte, wurde mit 25 ml Wasser verdünnt und mehrmals mit 2 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentanextrakte wurden sodann mit Wasser extrahiert, um restliches Methanol herauszulösen und anschließend über Kaliumcarbonat getrocknet. Für die gaschromatographischen Versuche wurde die Pentanlösung vorsichtig eingeengt.
Die Untersuchung am Beckmann-Gaschromatographen auf einer K-Säule bei 100° und 94 ml/Min. Durchfluß, sowie am Perkin-Elmer-Gaschromatographen auf einer O-Säule bei 100° und 79 ml/Min. Durchfluß ergaben, daß nur eine Substanz, 3-Methoxy-trans-cycloocten, in der Pentanlösung vorhanden war.

Wurde der Standard gleich 100 % gesetzt, so waren 92 % Produkt entstanden. Eine weitere Zersetzung in $NaHCO_3/CH_3OH$ sowie $NaCOOH/CH_3OH$ erbrachte die gleichen Ergebnisse. Es wurden die berechneten Mengen Stickstoff aufgefangen. Die Reaktionsdauer betrug bei der Zersetzung mit Na_2CO_3 jeweils ca. 15 Min., mit $NaHCO_3$ 3 - 4 Stunden.
Eine spätere Blindprobe mit Standard zeigte, daß jeweils ca. 4,5 % bei der Aufarbeitung verloren gehen und somit ursprünglich mindestens 96,5 % des einen Produktes entstanden waren. Die Blindprobe wurde so ausgeführt, daß 2m Mol 3-Methoxy-cis-cycloocten mit 2m Mol Benzylmethyläther als Standard eingewogen und denselben Reaktionsbedingungen unterworfen wurden.

VIII 1b Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoffs mit starker Base in CH_3OH

In einem 50 ml-Kölbchen wurden 2m Mol (= 244 mg) Benzylmethyläther als Standard mit 3 ml Natriummethylatlösung vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 2m Mol exo-Nitrosoharnstoff in 5 ml Methanol bei -10° (Eis-Kochsalz-Mischung) zugetropft. Die Konzentration der Methylatlösung war so bemessen, daß sie nach Zugabe der 5 ml Methanol 0,5 molar war. Die Reaktion war nach ca. 5 Min. beendet und es wurden 36 ml N_2 (= 81 % der Theorie aufgefangen. Die Ausbeute an 3 Methoxy-trans-cycloocten betrug 65 % der Theorie neben einem nichtidentifizierten Nebenprodukt von ca. 3 % Ausbeute.

Wurde die gleiche Zersetzung in 1,5 molarer Natriummethylat-Lösung durchgeführt, so blieb die Lösung nach Beendigung der Reaktion gelb gefärbt. (Dauer der Reaktion ca. 30 Sek.) Es konnten nur noch 20 ml N_2 (= 45 % der Theorie) aufgefangen werden und die Ausbeute an 3-Methoxy-trans-cycloocten sank auf 36 % der Theorie ab. Das Nebenprodukt wurde bei dieser Reaktion nicht mehr gebildet.

Gaschromatographische Bedingungen: Beckmann K-20000-Säule, 70°, 101 ml/Min. Durchfluß.

Retentionszeiten:		$t_{(rel.)}$
Benzylmethyläther:	36,7 Min.	1
3-Methoxy-trans-cycloocten:	31,8 Min.	0,86
Cyclooctylmethyläther:	26,8 Min.	0,73
3-Methoxy-cis-cycloocten:	26,4 Min.	0,72

Perkin-Elmer O-2m Säule, 100°, 79 ml/Min. Durchfluß F6

Retentionszeiten:		$t_{(rel.)}$
Benzylmethyläther:	10,7 Min.	1
3-Methoxy-trans-cycloocten:	14,9 Min.	1,39
cis-Cycloocten (kein Reaktionsprodukt, zum Vergl.eingespritzt):	14,0 Min.	1,3
Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo bzw. endo-methyläther? :	13,7 Min.	1,27

VIII 1c Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoffs mit NaCOOH in CH_3OD

5m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff (= 986 mg) wurden mit 10m Mol NaCOOH (= 680 mg) in 30 ml CH_3OD wie unter VIIIa zersetzt und aufgearbeitet. Die Reaktion war nach 2 Tagen beendet, und es wurden 110 ml N_2 aufgefangen. Der gebildete Äther wurde in Pentan ausgeschüttelt, und das Pentan vom entstandenen Produkt im Vakuum abgezogen.

Das IR-Spektrum der deuterierten Verbindung weist eine C-D-Schwingung bei 4,5μ auf.
Das Massenspektrum zeigte, daß der Cyclooctenylmethyläther zu 45,3 % deuteriert worden war.
(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 2)

VIII 1d Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoffs in Natriumcarbonat/Wasser/Dioxan

In einem 50 ml-Kölbchen wurden 750 mg Na_2CO_3 (= 0,0075 Mol) in 3 ml Wasser gelöst und 1,5 m Mol Bicyclo (5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff, gelöst in 5 ml Dioxan zugetropft. Das Azotometer wurde angeschlossen und 27 ml Stickstoff (= 80 % d. Th.) aufgefangen.
Nach Beendigung der Reaktion (20 Min.) wurde die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt, die organische Phase mit dem entstandenen Reaktionsprodukt abfiltriert und eingeengt. Das IR-Spektrum des gebildeten Alkohols stimmte mit dem von den Autoren Witham und Wright angegebenen Spektrum des trans-Cycloocten-1-ol-3 überein. [6] Wie die Autoren es beschrieben hatten, lagerte sich die entstandene Verbindung nach halbstündigem Erhitzen auf 80° in Gegenwart von Silbernitrat in cis-Cycloocten 1-ol-3 um.

Eine weitere Zersetzung von 2m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff (= 394 mg) in Wasser mit 2m Mol cis-Cycloocten-1-ol-3 (= 252 mg) als Standard ergabn, daß bei der Umsetzung 36 % der Theorie trans-Cycloocten 1-ol-3 gebildet wurden.

IR-Banden des trans-Cycloocten 1-ol-3:
3,0; 3,4; 6,05; 6,9; (7,3) 8,0; (8,1) (8,45) 8,9; 9,1; 9,7; 10,2; 10,7; (11,25) 11,5; 12,25; 12,5; 14,0

IR-Banden des cis-Cycloocten 1-ol-3:
3,0; 3,4; 6,05; 6,9; (7,5) 8,8; 9,5; 10,1; (11,6) (11,8) 12,8; 13,3; 14,0

Gaschromatograph:
Beckmann K-20000-Säule, 130°, 90 ml/Min. Durchfluß

Retentionszeiten:
cis-Cycloocten-2-ol-1: 42,0 Min.
trans-Cycloocten-2-ol-1: 51,0 Min.

VIII Die Zersetzung des Bicyclo (5.1.o.)octan-8-exo-nitroso-harnstoffs in NaCOOH/Wasser/Dioxan
2m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff (= 394 mg) und 2m Mol Benzylalkohol (= 216 mg) wurden in 25 ml Dioxan gelöst. Dazu wurden 5 ml Wasser und 8m Mol NaCOOH (= 544 mg) gegeben und der Nitrosoharnstoff in 48 Stunden zersetzt. Eine leichte Gelbfärbung blieb dabei bestehen. Es konnten 40 ml N_2 aufgefangen werden. (Theorie: 44,8 ml)
Untersucht wurde die Reaktionslösung auf dem Beckmann-Gaschromatographen auf einer K-20000-Säule bei 130° und 90 ml/Min. Durchfluß.

Retentionszeiten:
trans-Cycloocten-2-ol-1: 41,0 Min.
Benzylalkohol: 52,8 Min.
Die Ausbeute an trans-Cycloocten-2-ol-1 betrug 23 % der Theorie (Absolutausbeute: 24 %)

VIII 1f Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitroso-harnstoffs in Dioxan/D_2O mit $KDCO_3$

4,5 m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff (= 887 mg) wurde in 30 ml Dioxan gelöst und mit 9m Mol $KDCO_3$ (= 909 mg) in 5 ml D_2O zersetzt.

Die Reaktion war nach 7 Stunden beendet und die berechnete Menge Stickstoff entstanden. Die Reaktionslösung wurde nach Beendigung der Reaktion mit Kaliumcarbonat gesättigt und die Dioxan-Phase mit dem entstandenen trans-Cycloocten-2-ol-1 abgetrennt. Das Dioxan wurde am Rotavapour abgezogen und das Reaktionsprodukt in 10 ml Äther aufgenommen, wobei ein Teil des Alkohols bereits polymerisiert war und als weißes Pulver unlöslich im Äther zurückblieb. Die Ätherlösung wurde anschließend mehrmals in 2 ml Wasser gewaschen, um das Deuterium an der OD-Gruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Sodann wurde über $MgSO_4$ getrocknet, der Äther abgezogen und der Alkohol in einer Mikrodestillationsbrücke im abgeschlossenen Ölpumpenvakuum destilliert.

Das IR-Spektrum zeigte eine C-D-Schwingung bei 4,5 μ .

Aus dem Massenspektrum ergab sich ein Deuteriumgehalt von: 73,5 %. D

(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 5)

VIII 1g Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitroso-harnstoffs in DMÄ/D_2O mit $KDCO_3$

4m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff (= 789 mg) wurden zusammen mit 4m Mol $KDCO_3$ (= 404 mg) in 20 ml Dimethoxyäthan und 10 ml D_2O zersetzt. Die Reaktion war nach 15 Min. beendet und die berechnete Menge Stickstoff aufgefangen worden

Die Lösung wurde am Rotavapour weitgehend eingeengt, mehrmals mit Äther ausgezogen und 4 mal mit je 2 ml Wasser ausgeschüttelt. Anschließend wurde die Äther-Phase über $MgSO_4$ getrocknet, der Äther abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Der Deuteriumgehalt im trans-Cycloocten-2-ol-1 betrug: 35 % D.
(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 7)

Eine analoge Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoffs mit NaCOOH dauerte 2 Tage und lieferte neben dem trans-Alkohol durch Isomerisierung geringe Mengen (ca. 10 %) cis-Alkohol.

Der Deuteriumsgehalt betrug ebenfalls wie bei der Zersetzung mit $KDCO_3$: 35 % D.

VIII 2a Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitroso-harnstoffs in Na_2CO_3/Methanol

(s. Vorschrift VIIIa; Ansatz VIIIa)
Die Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoffs ergab das gleiche Zersetzungsprodukt, 3-Methoxy-trans-cycloocten, wie bei der Umsetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-harnstoffs. Die Ausbeute betrug in diesem Fall 87 % der Theorie. Berücksichtigt man den Verlust von 4,5 % der durch das Aufarbeiten entsteht und durch Blindprobe bestimmt wurde, so erhält man die Absolutausbeute von 91 % der Theorie.

VIII 2b Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitroso-harnstoffs in CH_3OD mit NaCOOH
5m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoff (= 986 mg) wurden mit 10m Mol NaCOOH (= 680 mg) in 30 ml CH_3OD zersetzt.
Die Reaktion war nach 3 Tagen beendet und die berechnete Menge Stickstoff aufgefangen worden.
Das Reaktionsprodukt wurde in Pentan ausgeschüttelt, nachdem die Lösung wiederum mit Wasser verdünnt worden war. Das Pentan wurde abgezogen und der Äther im Vakuum destilliert.
Das IR-Spektrum zeigte eine starke C-D Schwingung bei 4,5 μ .

Der Deuteriumgehalt betrug: 93 % D.
(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 3)

VIII 2c Versuch der Zersetzung von Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoff in D_2O/Dioxan mit NaCOOH

6m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoff (= 1183 mg wurden mit 12m Mol NaCOOH (= 816 mg), 50 ml Dioxan und 10 ml D_2O versetzt. Nach 24 h waren nur wenige ml N_2 entwickelt worden, und es wurden nochmals 12m Mol NaCOOH zugegeben. Nach weiteren 2 Tagen mußte der Versuch abgebrochen werden, da keine weitere Zersetzung eintrat.
Der Nitrosoharnstoff konnte zurückgewonnen werden.

VIII 2d Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoffs in Dioxan/D_2O mit $KDCO_3$

4,5m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoff (= 887 mg wurden mit 9m Mol $KDCO_3$ (= 909 mg) in 30 ml Dioxan und 5 ml D_2O zersetzt.
Die Reaktion war nach 24 Stunden beendet und quantitativ Stickstoff entwickelt worden. Die Aufarbeitung geschah wie bei dem entsprechenden Versuch des exo-Nitrosoharnstoffs (VIII 1f) mit Ausnahme der Destillation des gebildeten Alkohols. Das Massenspektrum wurde unmittelbar aus der Ätherlösung aufgenommen, nachdem das saure Deuterium an der OD-Gruppe durch Wasserstoff ausgetauscht worden war.

Der Deuteriumgehalt betrug: 97 % D.
(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 6)

VIII 2e Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoffs in DMA/D_2O mit $KDCO_3$

3,4m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoff (= 670 mg wurden in 9 ml D_2O und 18 ml Dimethoxyäthan mit 3,4m Mol $KDCO_3$ (= 343 mg) innerhalb einer Stunde zersetzt.
Die Aufarbeitung erfolgte wie oben.

Der Deuteriumgehalt betrug: 95 % D.
(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 8b)

VIII 2f Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoffs in DMÄ/D_2O mit NaCOOH

4m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-endo-nitrosoharnstoff (= 788 mg) wurden in 20 ml Dimethoxyäthan und 10 ml D_2O mit 12m Mol NaCOOH (= 816 mg) zersetzt.

Die Reaktion war nach 4 Tagen beendet.

(Aufarbeitung s. 2d)

Aus dem Gaschromatogramm ging hervor, daß die Lösung 84 % trans und durch Umlagerung 16 % cis-Cycloocten2-ol-1 enthielt.

Der Deuteriumgehalt betrug: 90 % D.

(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 8a)

VIII 3 Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitroso-harnstoffs in Gegenwart von Natriumborhydrid

In einem 50 ml-Kölbchen mit Tropftrichter und Thermometer wurden 1,5m Mol Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff (= 280 mg) und 1,5m Mol Benzylmethyläther (= 183 mg) als Standard zusammen mit 750 mg (= 0,0075 Mol) Na_2CO_3 und 560 mg $NaBH_4$ (= 0,015 Mol) vorgelegt und auf -10° abgekühlt. Das Azotometer wurde angeschlossen und aus dem Tropftrichter 10 ml abs. Methanol auf einmal zugegeben.
Die Reaktion wurde bei tiefer Temperatur ausgeführt, da sonst das Natriumborhydrid mit dem Methanol reagiert. Aus diesem Grund wurde auch nicht die Base vorgelegt, wie bei allen anderen Umsetzungen.
Es wurden 25 ml Stickstoff aufgefangen. (= 77 % d. Th.) Nach Beendigung der Reaktion wurde wie üblich aufgearbeitet, (siehe VIII 1a) die Pentanlösung eingeengt und gaschromatographisch untersucht.
Das Hauptprodukt stimmte in der Retentionszeit mit der des Bicyclo(5.1.o.)octans überein.
Cycloocten war bei der Reaktion nicht entstanden. Eine weitere Zersetzung des exo-Bicyclo(5.1.o.)octan-8-nitrosoharnstoffs in Gegenwart von Natriumborhydrid mit cis-Cycloocten als Standard zeigte, daß 64 % Bicyclo(5.1.o.)octan und 25 % 3-Methoxy-trans-cycloocten entstanden waren, wenn der Standard gleich 100 % gesetzt wurde.

Gaschromatographische Bedingungen:
Beckmann K-20000-Säule, 70°, 98 ml/Min. Durchfluß

Retentionszeiten:		$t_{(rel.)}$
cis-Cycloocten:	7,95 Min.	1
cis-Cyclooctadien 1,3:	12,5 Min.	1,57
trans-Cycloocten:	9,45 Min.	1,19
Cyclooctan:	7,05 Min.	0,89
Bicyclo(5.1.o.)octan:	6,9 Min.	0,87

IX Alkalische Zersetzung von Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo- sowie endo-nitrosoharnstoffen

IX 1a Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoffs in CH_3OH mit NaCOOH

2m Mol Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoff (= 338 mg) wurden mit 2m Mol Anisol als innerer Standard (= 216 mg) in 12 ml Methanol vorgelegt und mit 4m Mol NaCOOH (= 272 mg) zersetzt. Die Reaktion war nach einem Tag beendet und die berechnete Menge Stickstoff aufgefangen worden.
Das entstandene Produkt wurde wie üblich nach dem Verdünnen mit Wasser mit Pentan extrahiert und gaschromatographisch analysiert.
Die Untersuchung am Perkin Elmer F7 auf einer K 2m-Säule bei 90° und 76 ml/Min. Durchfluß ergab, daß nur Cyclohex-2-en-1-methyläther entstanden war.

Retentionszeiten:
Cyclohex-2-en-1-methyläther: 11,3 Min.
Anisol: 34,5 Min.

Bezogen auf den Standard waren 88 % Methyläther entstanden. Bei einer Blindprobe zur Bestimmung der Absolutausbeute wurden äquivalente Mengen Cyclohex-2-en-1-methyläther und Anisol den Reaktionsbedingungen unterworfen. Aus diesem Versuch ging hervor, daß 5,6 % Produkt durch Aufarbeitung verloren gehen.

Somit ergibt sich für die Absolutausbeute an Cyclohex-2-en-1-methyläther: 94 %.

Da Das IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes (IX1a) als Verunreinigung eine C = O Schwingung bei 5,8 μ aufwies, wurden nochmals 5m Mol Nitrosoharnstoff auf dieselbe Weise wie oben zersetzt und der verunreinigte Cyclohex-2-en-1-methyläther mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Über Nacht fiel ein Niederschlag von wenigen Milligrammen aus, der nicht weiter untersucht werden konnte.

IX 1b Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoffs in CH_3OD mit NaCOOH

3m Mol Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoff (= 508 mg) wurden mit 6m Mol NaCOOH (= 408 mg) in 18 ml CH_3OD zersetzt. Die Reaktion war nach einem Tag beendet. Der entstandene Äther wurde nach der Aufnahme in Pentan durch Vakuumdestillation isoliert.

Der Deuteriumgehalt betrug: 91 % D.
(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 10)

IX 1c Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoffs in DMÄ/H_2O mit $NaHCO_3$

1m Mol Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoff (= 169 mg) wurden mit 1m Mol Cyclohexanol (= 100 mg) als Standard und mit 1m Mol $NaHCO_3$ (= 84 mg) in 4 ml DMÄ und 2 ml Wasser zersetzt. Nach 1 1/2 Stunden wurde aufgearbeitet und die Produktausbeute gaschromatographisch vermessen.

Perkin Elmer F7, K 2m-Säule, 120°, 73 ml/Min. Durchfluß

Retentionszeiten:
Cyclohexanol: 15,4 Min.
Cyclohex-2-en-1-ol: 21,5 Min.

Bezogen auf Cyclohexanol waren 78 % Cyclohex-2-en-1-ol entstanden.
Die entsprechende Blindprobe (siehe IX 1a) ergab, daß 6,6 % bei der Aufarbeitung verloren gehen und somit die Absolutausbeute: 83 % beträgt.

IX 1d Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoffs in DMA/D_2O mit $KDCO_3$

3m Mol Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-exo-nitrosoharnstoff (= 507 mg) wurden mit 3m Mol $KDCO_3$ (= 303 mg) in 16 ml Dimethoxyäthan und 8 ml D_2O in 1 1/2 Stunden zersetzt. (Aufarbeitung siehe VIII 1g)

Der Deuteriumgehalt betrug: 99 % D.
(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 13)

IX 2a Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoffs in Methanol mit NaCOOH

1/2m Mol Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoff (= 85 mg) wurden mit 1m Mol NaCOOH (= 68 mg) und 1/2m Mol Anisol (= 54 mg) als Standard in 3 ml Methanol zersetzt.
Die Reaktion war nach 24 Stunden beendet und ergab 92 % Cyclohex-2-en-1-methyläther bzw. eine Absolutausbeute von 98 %.
(Siehe IX 1a)

IX 2b Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitroso-harnstoffs in CH_3OD/NaCOOH
Die gleiche Zersetzung wie oben wurde mit 300 mg Bicyclo (3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoff (= 1,8m Mol) in CH_3OD und 3,6m Mol NaCOOH (= 245 mg) durchgeführt.
Der entstandene Äther wurde nach Beendigung der Reaktion (1 Tag) in Pentan isoliert und nach Abziehen des Pentans im Vakuum destilliert.

Das Massenspektrum ergab einen Deuteriumgehalt von: 65 % D.

Das IR-Spektrum des Cyclohex-2-en-1-methyläthers weist ebenfalls als Verunreinigung eine Carbonylbande bei 5,8 μ auf. (Vergleiche IX 1a)

Mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin fiel über Nacht ein Niederschlag aus, der auf der Dünnschichtplatte in zwei Komponenten zerlegt werden konnte. Die beiden Hydrazone A + B wurden über eine Säule getrennt und aus Äthanol umkristallisiert.
Das Produkt A besaß einen etwa um die Hälfte kleineren RF-Wert von B, bildete kleine, schlecht ausgebildete, dunkelrote Kristalle vom Fp : 214 - 215°.

Die Analyse ergab für A:
C: 50,96 %
H: 4,49 %
N: 19,33 %

Das Produkt B bildete lange gelbe Nadeln, die von 145 - 160° schmolzen. Eine Analyse war unmöglich, da zu wenig Substanz vorhanden war. Aus diesem Grund konnten die beiden Carbonylverbindungen nicht identifiziert werden.
(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 11)

IX 2c Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoffs in DMÄ/H_2O mit $NaHCO_3$

3/4m Mol Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoff (= 127mg) wurden mit 3/4m Mol $NaHCO_3$ (= 63 mg) und 3/4m Mol Cyclohexanol (= 75 mg) als Standard in 4 ml Dimethoxyäthan und 2 ml Wasser zersetzt.

Nach 1 1/2 Stunden konnte die Lösung wie üblich aufgearbeitet und gaschromatographisch untersucht werden. Die Analyse auf dem Perkin Elmer F7 mit einer K 2m-Säule bei 120° und 73 ml/Min. Durchfluß ergab eine Ausbeute von 86 % Cyclohex-2-en-1-ol. Zuzüglich der 6,6 % Verlust, die bei der Aufarbeitung entstehen, ergibt sich die Absolutausbeute von 92 %.

Retentionszeiten:
Cyclohexanol: 15,5 Min.
Cyclohex-2-en-1-ol: 21,8 Min.

IX 2d Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoffs in DMÄ/D_2O mit $KDCO_3$

1,25m Mol Bicyclo(3.1.o.)hexan-6-endo-nitrosoharnstoff (= 210 mg) mit 2,5m Mol $KDCO_3$ (= 252 mg) in 7 ml DMÄ und 3 1/2 ml D_2O zersetzt, ergaben einen Deuteriumgehalt von 62 % D.

(Aufarbeitung entsprechend IX 1d)

(Siehe Anhang Massenspektrum Nr. 14)

X Alkalische Zersetzungen von Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff und endo-nitrosourethan in Methanol

X 1a Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoffs mit $NaOCH_3$

In einem 25 ml-Kölbchen wurden 5 ml 1molare Natriummethylatlösung zusammen mit 2m Mol Cyclohexen (= 164 mg) vorgelegt und unter Rühren 300 mg Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff (= 1,8m Mol), gelöst in 5 ml Methanol, langsam zugetropft. Die Stickstoffentwicklung kam nach beendetem Zutropfen zum Stillstand. Es wurden 37 ml N_2 (= 90 % d.Th.)

aufgefangen.
Die Reaktionslösung hatte sich während der Reaktion dunkelbraun gefärbt. (Aufarbeitung siehe VIII 1a)
Die gaschromatographische Untersuchung auf dem Perkin-Elmer-F7 auf einer K-2m-Säule bei 70° und 60 ml/Min. Durchfluß ergab, daß nur Benzol in einer Ausbeute von 40 % entstanden war. Eine Blindprobe mit Cyclohexen und Benzol zeigte, daß die gefundenen 40 % zugleich der Absolutausbeute entsprachen.

X 1b Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoffs mit Na_2CO_3
290 mg Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff (= 1,74m Mol) wurden zusammen mit 142 mg Cyclohexen (= 1,74m Mol) als innerer Standard in 15 ml Methanol vorgelegt und mit 360 mg Na_2CO_3 (= 3,4m Mol) zersetzt.
Die Reaktion war nach 10 Min. beendet und die berechnete Menge Stickstoff aufgefangen worden. Die Lösung hatte sich während der Reaktion von gelb zu einem leichten Braun verfärbt. (Aufarbeitung siehe VIII 1a)

Die gaschromatographische Untersuchung ergab, daß nur Benzol zu 90 % d. Th. entstanden war.

X 1c Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoffs mit $NaHCO_3$

312 mg Bicyclo (3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff (= 1,87m Mol) wurden zusammen mit 164 mg Cyclohexen (= 2m Mol) und 4m Mol $NaHCO_3$ (= 336 mg) in 15 ml CH_3OH zersetzt.
Die Reaktion war nach 3 Stunden beendet. Aus dem Gaschromatogramm ergab sich, daß die Gesamtausbeute an Benzol und einem weiteren Produkt, Tricyclo(3.1.o.$o^{2.6}$) hexan-3-methyläther, 96 % beträgt.
Davon entfielen 18 % auf den tricyclischen Ather.
(Benzol : Tricyclus = 4,5 : 1)

Gaschromatograph : Perkin Elmer F7, K-2m-Säule 50°, 50 ml/Min. Durchfluß

Retentionszeiten :		$t_{(rel.)}$
Cyclohexen:	1,6 Min.	1
Benzol:	4,1 Min.	2,56
Tricyclus:	17,2 Min.	10,75

X 1d Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitroso-harnstoffs mit NaCOOH

Es wurde der gleiche Ansatz wie oben aber mit 4m Mol Natriumformiat (= 272 mg) ausgeführt.
Die Reaktion war nach 20 Stunden beendet. Die Gesamtausbeute und zugleich Absolutausbeute betrug 78 - 80 %. Davon entfielen 43 % auf Benzol, 35 % auf Tricyclo(3.1.o.o.$^{2.6.}$)hexan-3-methyläther und 2 - 3 % auf eine nichtidentifizierte Verbindung A, welche im Gaschromatogramm kurz vor dem Tricyclus erscheint. (Benzol : Tricyclus = 1,2 : 1)

Gaschromatograph : Perkin Elmer, K-2-m und Fraktionitril-Säule, 50°, 57 ml/Min. Durchfluß

Retentionszeiten:		$t_{(rel.)}$			$t_{(rel.)}$
Cyclohexen:	1,8 Min. (Fraktonitril)	1	5,8 Min.	(K-2-m)	1
Benzol:	5,5 Min	3,06	16,2 Min.		2,8
Tricyclus:	22,5 Min.	12,5	65 Min.		11,2
Verbindung A:	19 Min.	10,6	56 Min.		9,65

Eine weitere Zersetzung mit Natriumformiat wurde mit Cyclohexen-1-äthyläther als innerer Standard durchgeführt, um die Ausbeute an tricyclischem Äther besser bestimmen zu können. Bezogen auf diesen Standard betrug die Gesamtausbeute 45 - 48%. (unkorrigiert). Davon entfielen 20 % auf Benzol und 25 % auf den Tricyclus. 2 % entstanden wiederum von der Substanz A.

Eine Blindprobe mit äquivalenten Mengen Benzol und Cyclohexen-1-äthyläther ergab, daß sich die Peakflächen wie 1 : 1,6 verhielten und sich somit die Ausbeute von Benzol von 20 % auf 32% erhöht.
Die Absolutausbeute beträgt demnach insgesamt 60 %. Benzol : Tricyclus = 1,3 : 1) (siehe Seite 84 mit Cyclohexen als Standard).

Gaschromatograph: Perkin-Elmer F7-K-2m-Säule, 80°, 80 ml/Min. Durchfluß

Retentionszeiten:		$t_{(rel.)}$
Benzol:	2,5 Min.	1
Verbindung A:	7,0 Min.	2,8
Tricyclus:	7,8 Min.	3,12
Cyclohexen-1-äthyläther:	11,9 Min.	4,77

X 1d Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoffs ohne Base

250 mg Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff (= 1,5m Mol) wurden zusammen mit 1m Mol Cyclohexen-1-äthyläther in 15 ml Methanol ohne Base zersetzt.
Nach 5 Tagen war die Gasentwicklung beendet und 25 ml N_2 (theoretisch 34 ml) aufgefangen worden. Die Gesamtausbeute betrug etwa 25 % d. Th. Davon entfielen 15 % auf die nicht-identifizierte Verbindung A, als Hauptprodukt, während ca. 5 % Benzol und 5 % Tricyclus entstanden.

Gaschromatographische Bedingungen wie oben.

X 1e Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitroso-harnstoffs mit Na_2CO_3 bei 0° und bei -70° bis -40° mit Na_2CO_3

2 m Mol Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff (= 334 mg) wurden mit 2m Mol Na_2CO_3 (= 212 mg) in 10 ml Methanol bei 0° zersetzt. Die Reaktion war nach 5 Stunden beendet. Nach der Aufarbeitung bei 0° wurde die Pentanlösung auf dem Perkin-Elmer F6-Gaschromatographen auf einer Squalan-Säule bei Zimmertemperatur untersucht.
In einem zweiten Versuch wurden ebenfalls 2m Mol Nitrosoharnstoff bei -70° mit Na_2CO_3 in Methanol zersetzt. Da die Zersetzung bei dieser tiefen Temperatur zu langsam erfolgte, wurde die Reaktionslösung allmählich bis auf -40° erwärmt. Nach 10 Stunden war die Stickstoffentwicklung beendet und 30 ml N_2 (= 67 % d. Th.) aufgefangen worden.
Die Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser in der Kälte schnell mit wenig CCl_4 ausgeschüttelt und davon ein NMR-Spektrum aufgenommen.
In beiden Fällen konnte nur Benzol als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

X 1f Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoffs mit NaCOOH für präp. GC

Für die Abtrennung des tricyclischen Äthers am präparativen Gaschromatographen wurden 7 Zersetzungen vorgenommen und die einzelnen Pentanextrakte später vereinigt. Der Nitrosoharnstoff (2-3m Mol) wurde für diese Zersetzung roh so eingesetzt, wie er nach Abziehen des Äthers erhalten wird.
Bei der Zersetzung färbte sich die Lösung allmählich immer dunkler bis sie am Ende der Reaktion fast schwarz war. Anschließend wurde wie üblich mit Pentan extrahiert, wobei sich die Pentanphase nur schwach gelb färbte und alle Nebenprodukte in der wässrigen Phase zurückblieben.
Obwohl der rohe Nitrosoharnstoff eingesetzt worden war, enthielt die Pentanlösung keine weiteren Produkte außer Benzol, tricyclischen Äther und die Verbindung A zu 5 - 10 %.

X 2a Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-nitroso-urethans mit Na_2CO_3

182 mg Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-nitrosourethan (= 1m Mol) wurden mit 82 mg Cyclohexen (= 1m Mol) und 106 mg Na_2CO_3 (= 1m Mol) in 15 ml Methanol zersetzt.
Die Reaktion war nach 15. Min. beendet und die theoretische Menge Stickstoff entwickelt worden. Wie das Gaschromatogramm zeigte, waren ca. 5 % Benzol entstanden, neben weiteren 10 - 20 % nichtidentifizierter Verbindungen.

X 2b Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-endo-nitroso-urethans mit $NaHCO_3$

Die entsprechende Umsetzung wie oben mit der doppelten Menge $NaHCO_3$ war nach 2 Stunden beendet und ergab das gleiche Bild im Gaschromatographen, aber nur noch eine Spur Benzol.

X 3 Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitroso-harnstoffs in Gegenwart von $NaBH_4$

2m Mol Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff (= 334 mg wurden bei -70° mit 10m Mol $NaBH_4$ (= 380 mg) zersetzt. Ein Teil des Natriumborhydrids reagierte dabei mit dem Methanol, sodaß der entwickelte Stickstoff nicht aufgefangen werden konnte.
Aus dem Gaschromatogramm ging hervor, daß wiederum nur Benzol entstanden war. Es konnte weder Cyclohexadien 1,3 noch Tricyclo(3.1.o.$o^{2.6}$)hexan nachgewiesen werden.

XI 1a 3-Methoxy-trans-cycloocten

Diese Verbindung konnte auf keinem zweiten Weg synthetisiert werden. Sie wurde durch Zersetzung des Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo- sowie endo-nitrosoharnstoffs gebildet und durch IR, NMR und Analyse identifiziert. Zur Identifizierung diente außerden der Nachweis, daß sich die trans-Verbindung in den entsprechenden cis-Äther umlagerte.
Im allgemeinen sind cis-Achtring-Derivate thermodynamisch stabiler als die trans-Achtring Verbindungen.
20m Mol (= 3,94 g) Bicyclo(5.1.o.)octan-8-exo-nitrosoharnstoff wurden in Natriumcarbonat/Methanol zersetzt (siehe Versuch VIII 1a) und präparativ von der Pentanlösung abgetrennt.
Präparative gaschromatographische Trennung:
Gerät: GC Eigenbau des Instituts
Säule: 2m K Polyglykol
Temperatur: 158°
Druck: 90 ml He/Min.
Ausbeute: 1,5 g = 53 % d. Th.

Analyse: $C_9H_{16}O$ MG: 140,22

ber.:	gef.:
C : 77,09 %	C : 76,29 %
H : 11,50 %	H : 11,44 %
O : 11,41 %	

IR-Banden: 3,45; 3,5; 6,1; 6,9; 7,4; (7,7) (8,1) (8,3) 8,5; (8,8) 8,95; 9,15; 9,9; 10,2; 10,5; 10,7; 11,5; 12,15; 12,55; 13,95

NMR siehe Anhang.

XI 1b Hydrierung des 3-Methoxy-trans-cycloocten

In einem 50 ml-Kölbchen wurden 1m Mol (= 197 mg) 3-Methoxy-trans-cycloocten mit 200 mg PtO_2 vorgelegt. Es wurde ein mit Wasserstoff gefüllter Luftballon angeschlossen und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde vom Katalysator abgetrennt und die Lösung am Beckmann-Gaschromatographen auf einer 2,5m K-Säule bei 70° und einem Durchfluß von 101 ml/Min. untersucht.
Es zeigte sich, daß 62 % des Ausgangsproduktes zu Cyclooctylmethyläther hydriert worden waren.

XI 2a Tricyclo(3.1.o.o.$^{2.6}$)hexan-3-methyläther

Dieser Äther, der bei der Zersetzung von Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoff entsteht, konnte auf keinem zweiten Weg hergestellt werden und mußte zur Identifizierung isoliert werden. Die Zersetzungen mit NaCOOH (siehe X 1f) lieferten eine Pentanlösung, die ca. 300 - 400 mg des gewünschten Tricyclus enthielt.
Die größte Menge Pentan wurde unter Normaldruck über eine Kolonne abgetrennt und der Rest im Ölpumpenvakuum destilliert. Anschließend wurde auf dem präparativen Wilkens-Gaschromatographen auf einer K-Säule bei 90° und 150 ml/Min. Durchfluß abgetrennt und ca. 200 mg Produkt erhalten.
Dieses wurde nochmals im abgeschlossenen Ölpumpenvakuum in einer Mikrodestillationsbrücke destilliert.
Wie das Gaschromatogramm bewies, war der tricyclische Äther noch mit 3 - 5 % der Verbindung A verunreinigt. Dieses nichtidentifizierte Verbindung enthielt eine Carbonylbande, wie aus dem IR-Spektrum ersichtlich ist.
Aus dem Massenspektrum ergibt sich das Molekulargewicht

MG : 110

Analyse (mit 3 - 5 % Verunreinigung)
$C_7H_{10}O$ MG: 110,15

ber.:	gef.:
C : 76,32 %	C : 75,04 %
H : 9,15 %	H : 9,22 %
O : 14,35 %	

(IR, NMR, Massenspektrum siehe Anhang).

XI 2b Hydrierung des Tricyclo(3.1.o.$o^{2.6}$)hexan-3-methyläthers zum 1-Methoxy-4-methylcyclopentan

Ca. 50 mg des tricyclischen Äthers wurden über Nacht in 5 ml Pentan und 1 ml Methanol mit PtO_2 hydriert. Die Lösung wurde anschließend mit Wasser verdünnt und der Äther in der Pentanphase am präparativen Gaschromatographen F21 auf einer K-3m-Säule bei 60° und 150 ml/Min. Durchfluß abgetrennt.

Retentionszeiten:
Methanol: 10 Min.
Tricyclus: 71 Min.

Analytischer Gaschromatograph:
Perkin-Elmer F7, K-2m-Säule, 80°, 80 ml/Min. Durchfluß

Retentionszeiten:
Methanol: 2,1 Min.
Hydrierungsprodukt: 3 Min.

Aus dem Gaschromatogramm ergab sich, daß das Hydrierungsprodukt zu 3 % verunreinigt war. Das Hydrierungsprodukt wurde in CCl_4 mit TMS vermessen, und anschließend für das Massenspektrum der hydrierte Äther nochmals im präparativen GC F21 vom CCl_4 abgetrennt. Aus dem Massenspektrum ergab sich ein Molekulargewicht von 114.
(NMR. siehe Anhang)

XI 2c Hydrierung der Zersetzung des Bicyclo(3.1.o.)hex-2-en-6-exo-nitrosoharnstoffs mit NaCOOH
(siehe X 1f)
Die Pentanlösung der Zersetzung X 1f wurde über Nacht mit PtO_2 hydriert.
Die Untersuchtung auf dem Perkin-Elmer F7 Gaschromatographen bei 85°, 80 ml/Min. Durchfluß ergab folgende Retentionszeiten:

		$t_{(rel.)}$
Cyclohexen:	1,4 Min.	1
Benzol:	2,9 Min.	2,07
Tricyclus hydriert: (1-Methoxy-4-methylcyclopentan)	3,4 Min.	2,43
Cyclohexanmethyläther:	5,5 Min.	3,93
unbekannte Verbindung A: (hydriert)	7,4 Min.	5,27
Verbindung A	7,9 Min.	5,64
Tricyclus:	8,8 Min.	6,28

Vergleichssubstanzen

XII 1 3-Methoxy-cis-cycloocten [20]

20 ml 4 molare Kaliummethylatlösung wurden auf ca. 70° erhitzt und unter Rühren eine Lösung von 10 g (= 0,0533 Mol) 3-Brom-cis-cycloocten in der gleichen Menge abs. Methanol zugetropft. Die Suspension wurde nach dem Erkalten auf Wasser gegossen und mit Pentan extrahiert. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion wurde über $MgSO_4$ getrocknet und fraktioniert.

Kp_{12}: 66 - 70°

Ausbeute: 2,8 g = 39 % d. Th.

IR-Banden: 3,5; 6,95; (7,2) (7,5)(8,0) 8,4; (8,75) (8,85) 9,1; 9,7; (10,3) 10,6; 13,2; 14,0

NMR siehe Anhang.

XII 2 3-Methoxy-cyclohexen

Dieses wurde auf dem gleichen Weg wie auf Seite 91 über 3-Bromcyclohexen gewonnen. (aus Cyclohexen und N-Bromsuccinimid [32]) 16 g 3-Bromcyclohexen (= 0,1 Mol) wurden mit 2 g Natriumcarbonat in 100 ml Methanol 3 Stunden am Rückfluß gekocht und nach der Aufarbeitung 6 g Methyläther erhalten. (= 53 % d. Th.)

XII 3 Cyclohexylmethyläther
Darstellung durch Hydrierung von 3-Methoxy-cyclohexen über PtO_2.

XII 4 Weitere Vergleichssubstanzen, die im Arbeitskreis vorhanden waren:

1) Cyclooctylmethyläther
   Darstellung aus dem Alkoholat und Methyljodid[33]
2) Cyclooctan
   Darstellung durch Einwirkung von Wasserstoff auf Cycloocten in Gegenwart von Platin [34]
3) cis-Cycloocten
   Darstellung durch Einwirkung von Wasserstoff auf Cyclooctatetraen in Gegenwart eines Palladium/$CaCO_3$-Katalysators [35]
4) trans-Cycloocten
   Darstellung aus N-n-Butyl-N-isobutyl-N-methylcyclooctylammoniumhydroxyd nach Hoffmann [36]
5) 3-Hydroxy-cis-cycloocten
   Darstellung aus 3-Bromcycloocten über das Acetat [37]
6) Bicyclo(5.1.o.)octan
   Darstellung aus Cyclohepten, Methylenjodid und Cu/Zn [38]

XIII Anhang

Gaschromatographie

Die gaschromatographische Identifizierung einer Substanz erfolgte auf verschiedenen Säulen durch Vergleich mit den Retentionszeiten einer authentischen Probe. Um reporduzierbare Werte zu erhalten, wurden relative Retentionszeiten benutzt. Die Retentionszeiten wurden auf einen Standard bezogen. Die Ermittlung der Peakflächen diente zur quantitativen Bestimmung. Sie wurden durch Multiplikation der Höhe mit der Halbwertsbreite errechnet. Dabei wurde vorausgesetzt, daß ähnliche Substanzen gleiche Wärmeleitfähigkeiten besitzen, also auch gleiche Peakflächen ergeben.
Um die Absolutausbeuten zu bestimmen, fand die Methode des inneren Standards Anwendung. Eine geeignete Verbindung wurde in genau abgemessener molarer Menge zur Reaktionslösung gegeben. Der Umrechnungsfaktor zwischen innerem Standard und den Reaktionsprodukten wurde an Mischungen der reinen Substanz bestimmt. Bei der Ausbeuteberechnung wurde vorausgesetzt, daß die durch das Aufarbeiten bedingten Verluste von Standard und Substanzen annähernd gleich waren.

Analytische Geräte:

1) Beckmann GC-2
   K-Säule, 2,5 m 15 % Polyglykol 20 000
   auf Kieselgur 0,2-0,3 mm Ø

2) Fraktometer F6 (PE) Perkin-Elmer
   K-Säule 4 m 15 % Polyäthylenglykol auf Celite
   O-Säule 2 m 15 % Silikonfett auf Celite 545
   1G3-Säule (Golay-Säule mit Polypropylenglykol, 50 m)
   3G2-Säule (Golay-Säule Squalan, 50 m)

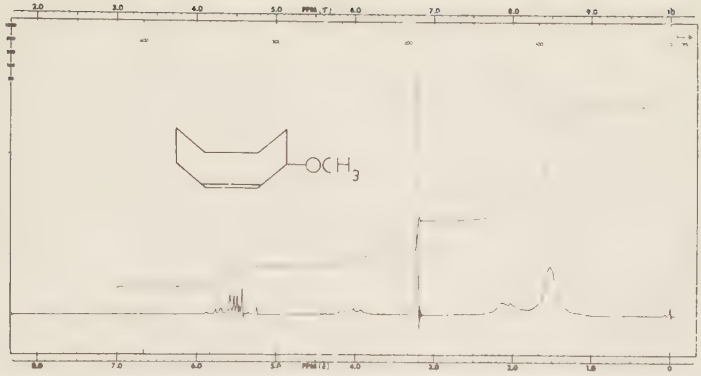
3) Fraktometer F7 (PE) Perkin-Elmer
   K-Säule 2 m Polyäthylenglykol 1500 auf Celite 545
   O-Säule 2 m 15 % Silikonfett auf Celite 545

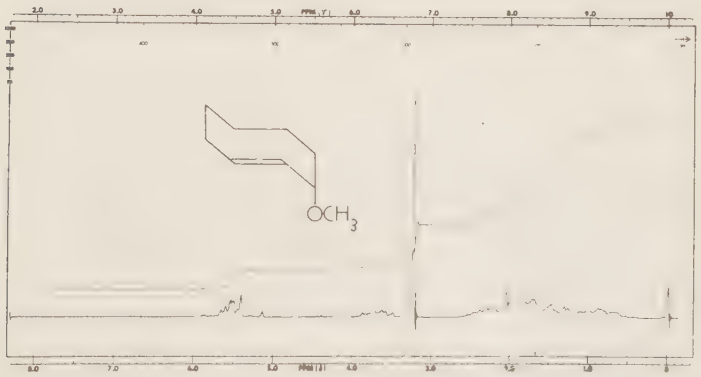
4) Aerograph, Modell A90-P3 (Ac)
(Wilens Instrument and Research, Inc)
K-Säule 3,5 m 17 % Polyglykol 20 000
auf Kieselgur 0,2-0,3 mm Ø

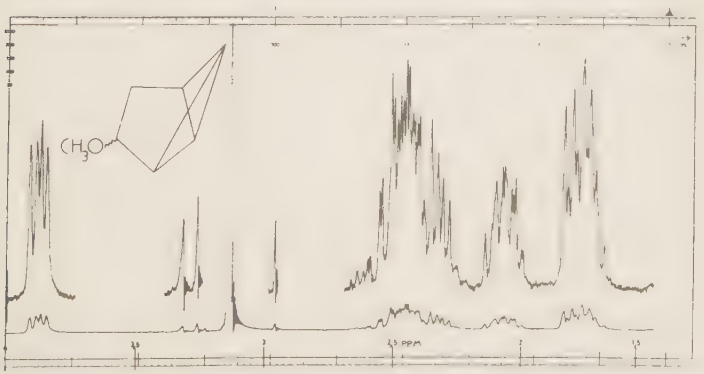
5) Präparativer GC
Eigenbau des Instituts
K-Säule 2 m 17 % Polyglykol 20 000
auf Kieselgur 0,2-0,3 mm Ø

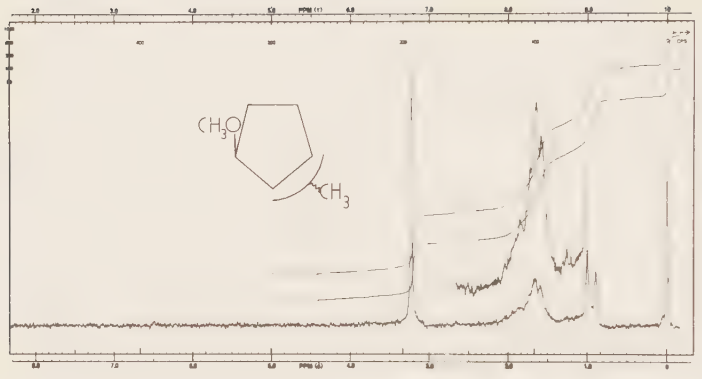
6) Präparativer GC F21 (PE) Perkin-Elmer
K-Säule 12 m

Detektoren: Wärmeleitfähigkeitdetektor (WLD)
Flammenionisationsdetektor (FID)


OCH3


OCH3


CH3O


CH3O
CH3

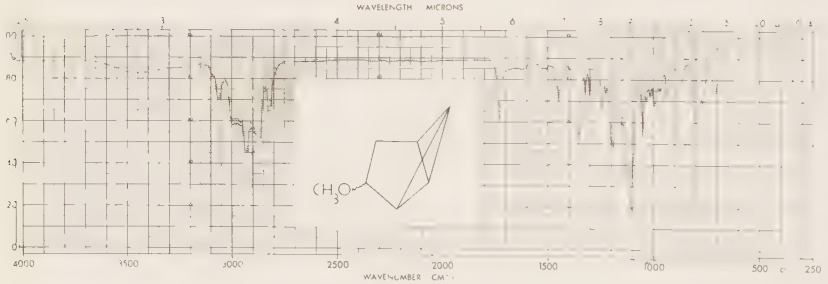
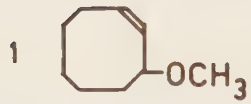

WAVELENGTH MICRONS
CH3O
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
250
WAVENUMBER CM

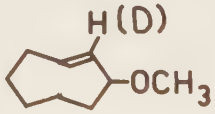
Tabelle zu den Massenspektren 1 - 14
Die Werte wurden den Spektren entnommen und geben die relativen Peakhöhen an.

Nr.	M - 1	M - 1	M	M	M + 1	M + 1
1	0,5 0,5 0,38 0,37	0,44		100	9,4 10,0 9,6 9,5	9,6
2		100	94,1 92,9 94,1 92,0	93,3	8,7 8,3 8,5 8,5	8,5
3	8,0 7,6 7,3 8,0	7,7		100	9,8 10,0 9,3 10,0	9,77
4	-	-		100	8,7 8,4 8,5	8,53
5	35,7 34,9 34,2	34,9		100	9,0 9,2 8,9	9,03
6	3,3 3,4 3,5	3,4		100	11,1 10,8 11,0	10,9
7a		100	61,3 61,2 61,4	61,3	5,7 5,6 5,4	5,56
7b		100	61,6 60,8 61,3	61,2	5,5 5,5 5,4	5,46
8a	10,3 11,1 11,7	11,03		100	10,0 10,9 9,7	10,2
8b	4,9 4,6 5,3	4,93		100	9,6 11,1 11,4	10,7
9	3,3 3,6 3,5	3,46		100	7,3 7,5 7,9	7,56
10	14,0 14,1 10,0	12,7		100	7,5 7,2 7,8	7,5
11	54,4 54,2 54,3	54,3		100	7,5 7,2 7,6	7,43
12	3,9 3,3 3,5	3,56		100	6,7 6,6 7,0	6,76
13	5,8 5,3 5,1	5,4		100	6,8 6,9 6,7	6,8
14	63,9 64,3 60,1	61,7		100	6,9 7,0 6,7	6,86

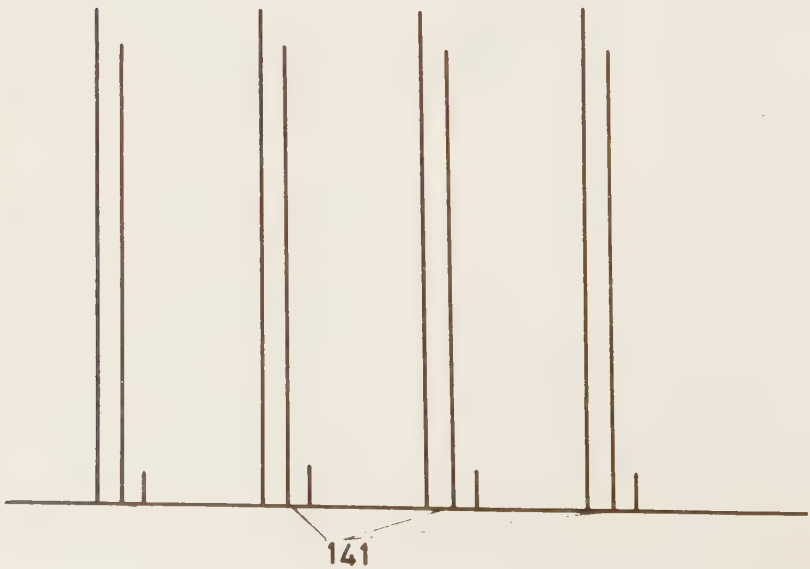
1

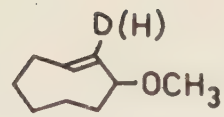


2

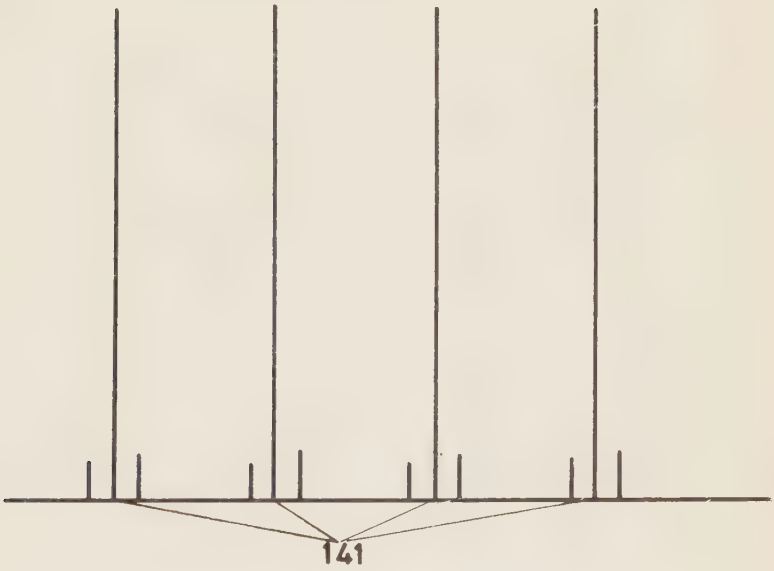


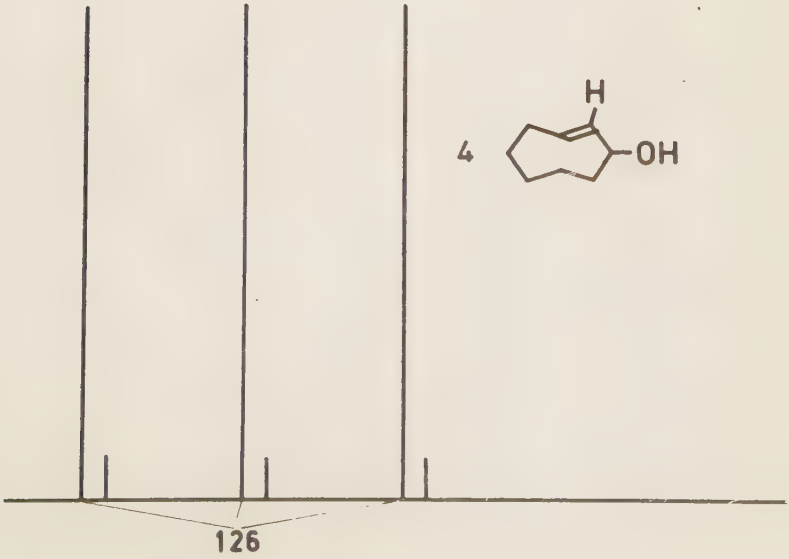
aus exo



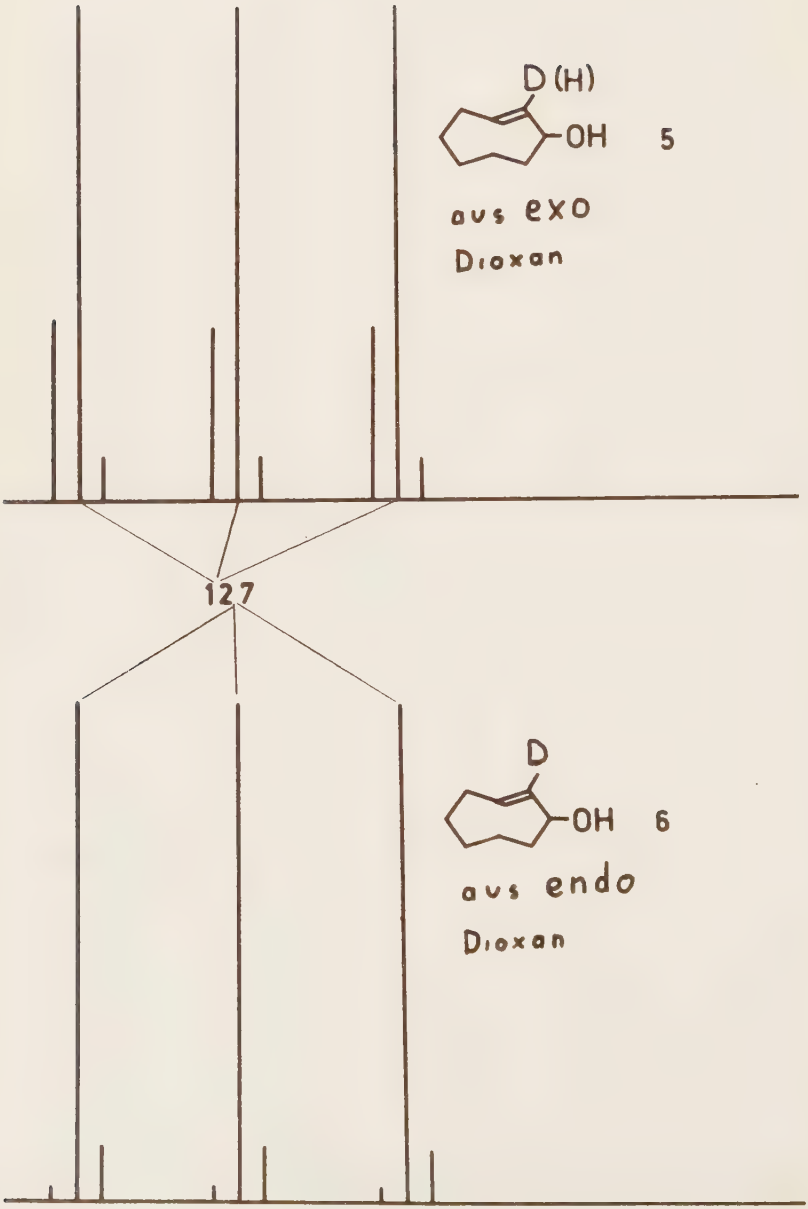
3 

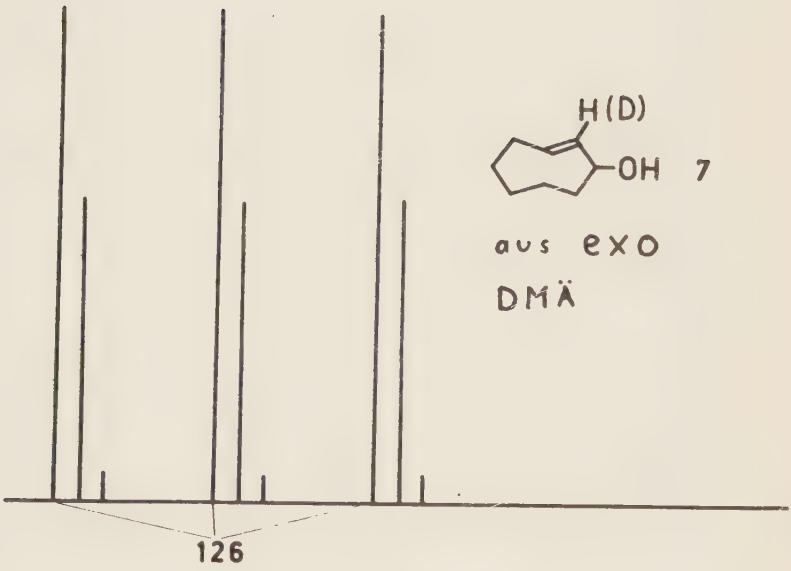
ous endo

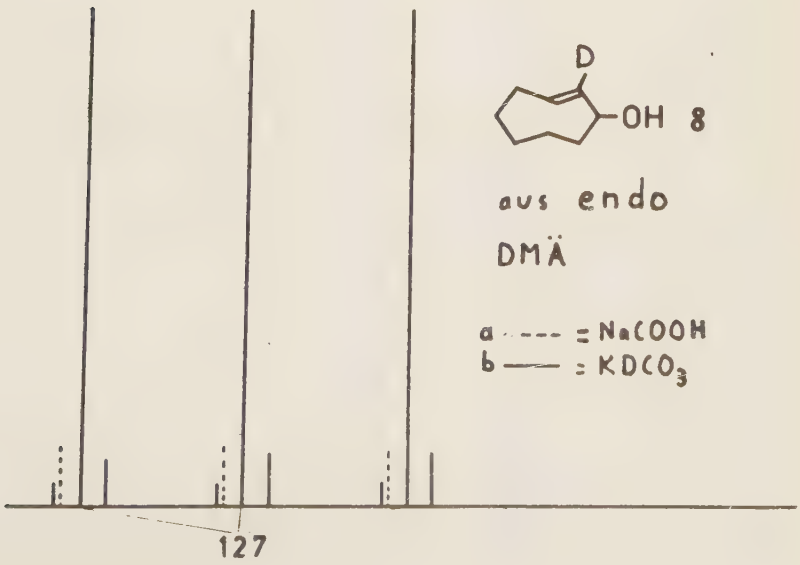


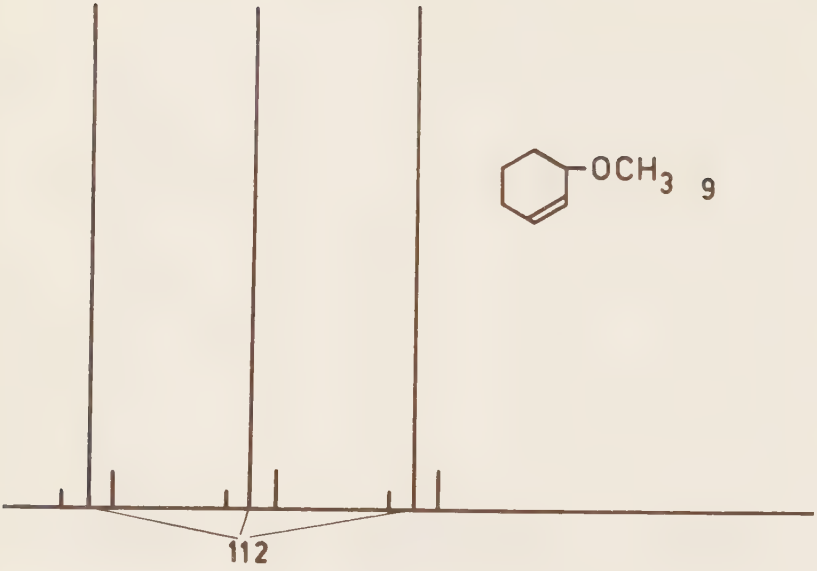


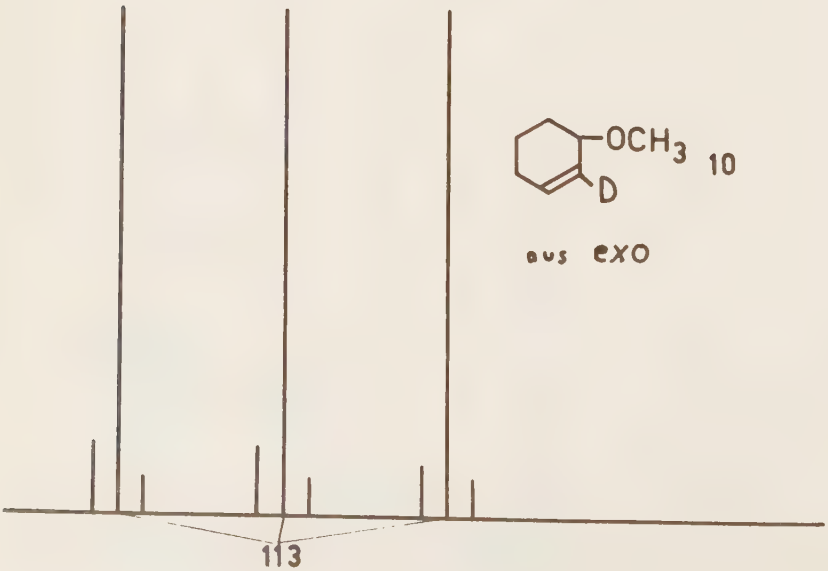
4

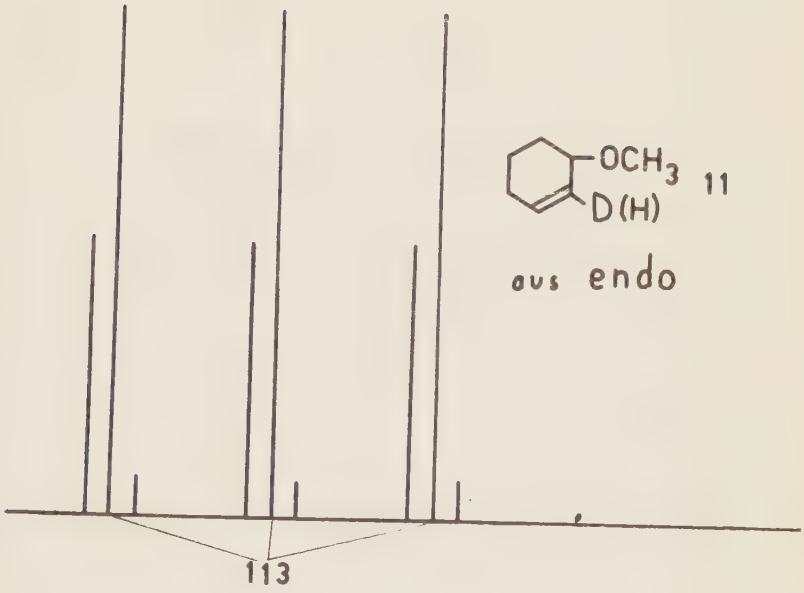

D(H)
OH
5
aus exo
Dioxan
127
D
OH
6
aus endo
Dioxan

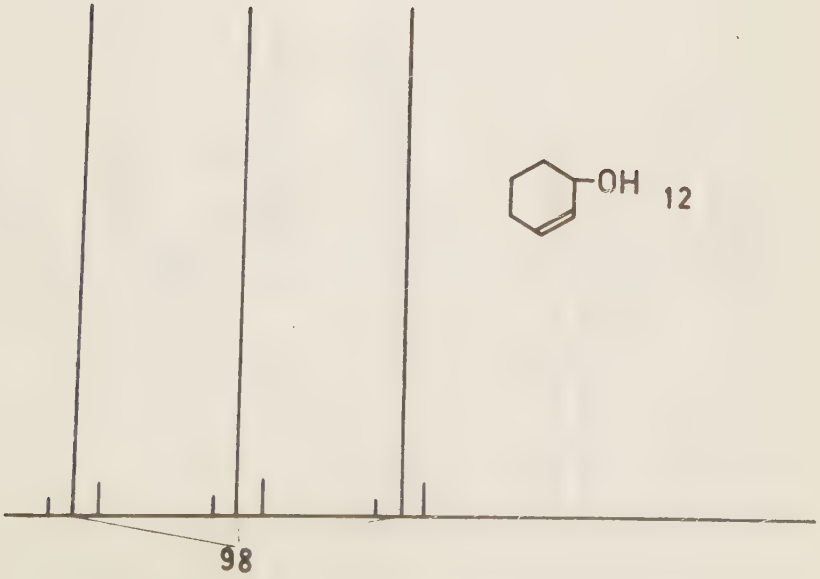

H(D)
OH 7
aus exo
DMÄ
126

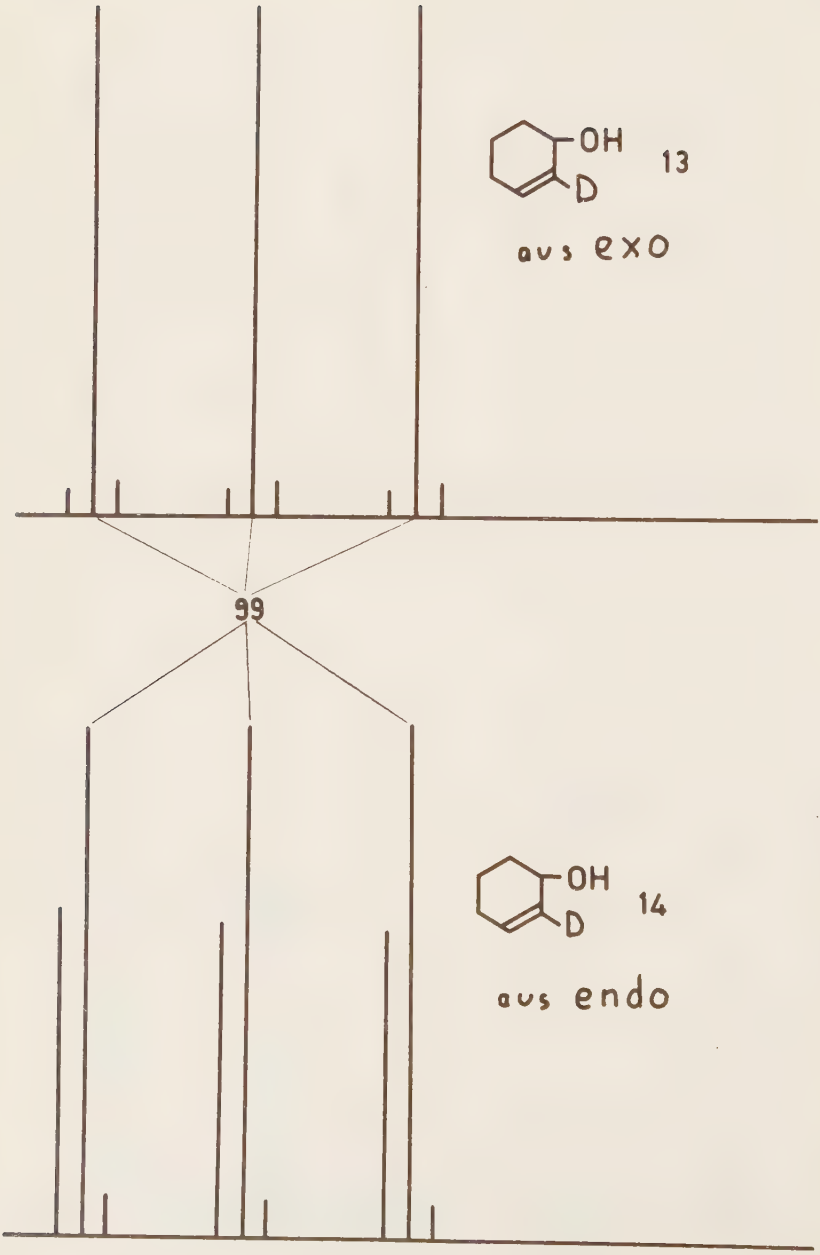

D
OH 8
aus endo
DMÄ
a ---- = NaCOOH
b —— = KDCO3
127

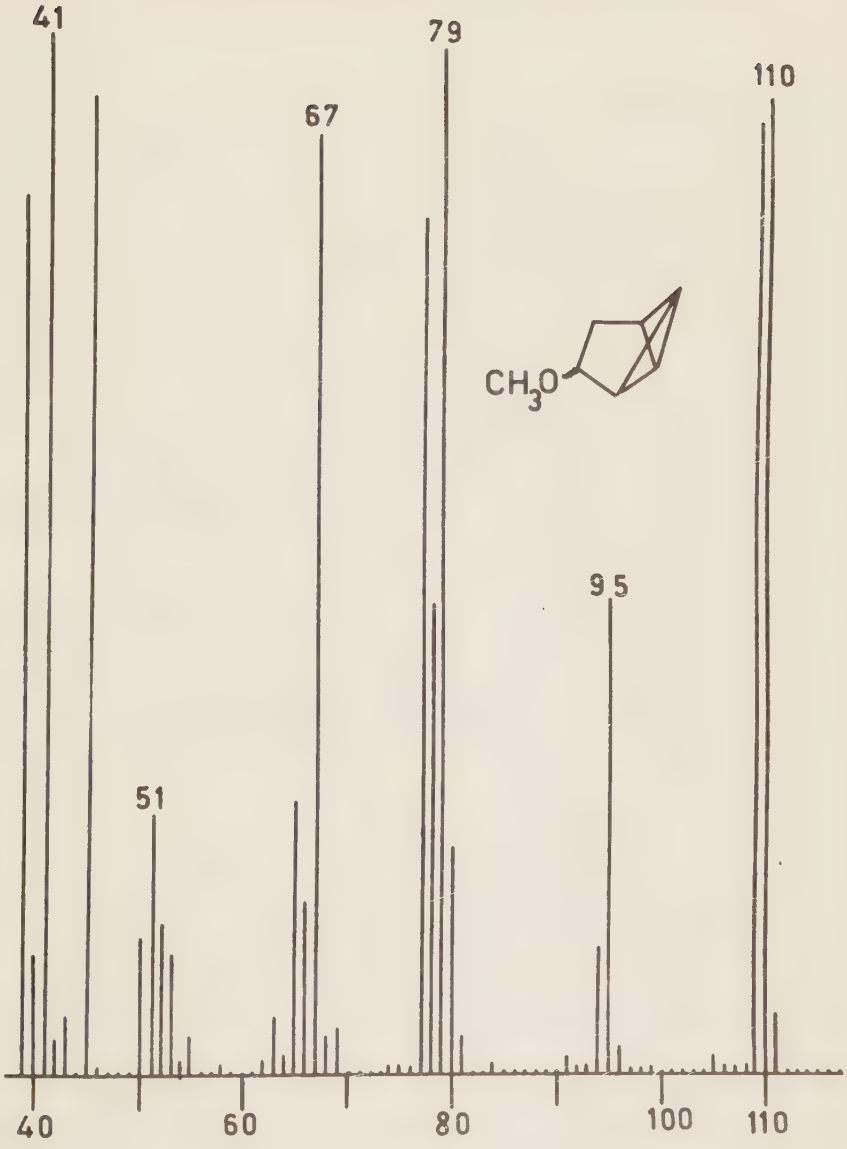

OCH3
9
112


OCH3
10
D
ous exo
113


OCH3
D(H)
11
aus endo
113


OH
12
98


OH
D
13
aus exo
99
OH
D
14
aus endo


41
79
110
67
CH_3O
95
51
40
60
80
100
110

C Literaturverzeichnis

1) R.B.Woodward, R.Hoffmann
J.Amer.chem.Soc. 87, 395 (1965)

2) H.C.Longuett-Higgins, E.W.Abrahamson
J.Amer.chem.Soc. 87, 2045 (1965)

3) K.Fukui
Tetrahedron Letters 1965, 2009

4) P.v.R.Schleyer, U.Schöllkopf
J.Amer.chem.Soc. 88, 2868 (1966)

5) U.Schöllkopf, K.Fellenberger, M.Patsch, P.v.R.Schleyer, T.Su, G.W. van Dine
Tetrahedron Letters 37, 3639 (1967)

6) G.H.Whitham, M.Wright
Chem. Comm. 6, 294 (1967)

7) P.Laroche, L.L.Ghosez, G.Slinckx
Tetrahedron Letters 29, 2767, 2773 (1967)

8) R.Hoffmann
J.Chem.Physiks 40, 2480 (1967)

9) R.Huisgen, Ch.Rückhardt
Ann. 601 1, 21 (1956)

10) T.K.Tondy, Jr.W.M.Jones
J.org.Chem. 30, 4257 (1965)

11) R.Huisgen
Angew.Chem. 67, 439 (1955)

12) H.Schütte
Diss. Marburg (1966)

13) A.Hantsch, M.Lehmann
Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 897 (1902)

14) K.Bott
Tetrahedron 22, 1251 (1966)

15) E.A.Werner
J.chem.Soc. (London) 115, 1093 (1919)

16) F.Arndt, J.Amerde
Angew.Chem. 43, 444 (1930)

17) A.C.Cope,Leland, L.Cestes Jr.
J.Amer.chem.Soc. 72, 1128 (1950)

18) W.M.Jones, J.W.Wilson Jr., F.B.Tutwiler
J.Amer.chem.Soc. 85, 3309 (1963)

19) W.M.Jones, M.H.Grasley, W.S.Brey,Jr.
J.Amer.chem.Soc. 85, 2754 (1963)

20) W.Weisheit
Diss.Marburg (1967)

21) U.Schöllkopf, J.Paust
Angew.Chem. 75, 670 (1963)

22) K.Biemann
Mass Spektr.Organic Applications 223

23) E.J.Corey, R.C.Dawson
J.Amer.chem.Soc. 85, 1782 (1963)

24) D.M.Lemal, Kyung S.Shim
Tetrahedron Letters 44, 3231-38 (1964)

25) K.E.Wilzbach, J.S.Ritscher, L.Kaplan
J.Amer.chem.Soc. 89, 1031-2 (1967)

26) K.H.Pook
Diss.Marburg (1964)

27) P.S.Skell, R.M.Etter
Proc.chem.Soc.(London) 443 (1961)

28) M.Rosenberger, P.Yates
Tetrahedron Letters 33, 2285 (1964)

29) H.Musso
Chem.Ber. 101, 3710-20 (1968)

30) Organic Reactions
Volume III, 379

31) B.Foehlisch
Ber. 97, 88 - 95 (1964)

32) A.C.Cope
J.Amer.chem.Soc. 72, 1129 (1950)

33) H.Binder
Diplomarbeit Marburg (1966)

34) R.Willstätter, E.Waser
Chem.Ber. 43, 1181

35) G.Schröder
Cyclooctatetraen, 16

36) A.C.Cope, W.R.Funke, F.W.Jones
J.Amer.chem.Soc. 88, 4693 (1966)

37) A.C.Cope, M.R.Winter, R.T.Keller
J.Amer.chem.Soc. 76, 2758 (1954)

38) H.E.Simmons, R.D.Smith
J.Amer.chem.Soc. 81, 4256 (1959)

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1967 bis September 1969 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse am Organisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich sehr herzlich für die jederzeit gewährte wissenschaftliche Beratung und die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein gewährtes Stipendium.

Lebenslauf

Am 20. Juli 1942, wurde ich, Friedrich Scheidt, in Kassel als viertes Kind des Diplom- und Lebensmittel-Chemikers Dr. August Scheidt und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Baresel, geboren.

Von 1949 bis 1955 besuchte ich die Volksschule. Anschließend ging ich 9 Jahre auf das Friedrichsgymnasium in Kassel. Dort legte ich im Februar 1962 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1962 begann ich mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg. Die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand ich im Oktober 1964 und die mündliche Diplomchemiker Hauptprüfung im November 1966. Von Januar 1967 bis Februar 1968 fertigte ich meine Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse an.

Seit Juni 1969 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität Marburg beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Bär, Balli, Dimroth, Drawert, Hengge, Kamke, Kilian, Kirmse, Kuhn, Mahr, Müller, Musso, Nöth, Pfeil, Ringsdorf, Schäfer, Schmidt, Walcher
Goerdeler, Korte, Petersen Univ. Bonn